

Untersuchung der Orientierungsrelaxation von Polystyrolsulfonat in Polyvinylalkohol-Gelen

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Ralf Student

aus Stuttgart

genehmigt von der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal,

Tag der mündlichen Prüfung

10. August 2007

Vorsitzender der Promotionskommission

Prof. Dr. Arnold Adam

Hauptberichterstatter

Prof. Dr. Wilhelm Oppermann

Berichterstatter

Prof. Dr. Diethelm Johannsmann

Angefertigt am

Institut für Physikalische Chemie

Technische Universität Clausthal

Arnold-Sommerfeld-Straße 4

38678 Clausthal-Zellerfeld

Bedanken möchte ich mich:

bei Herrn Prof. Dr. W. Oppermann für die Überlassung des interessanten Themas und die sehr gute Betreuung der Arbeit durch Diskussionen und nützliche Hinweise.

bei Herrn Prof. Dr. D. Johannsmann, für die Übernahme des Koreferats

bei Herrn PD. Dr. J. Adams, für zielführende Diskussionen und Gespräche.

bei den aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des Hauses und des Arbeitskreises für die angenehme Zusammenarbeit. Speziell hervorzuheben dabei ist Frau Dipl. Chem. Julia Gansel für Korrekturlesen der Arbeit

bei den technischen Mitarbeitern des Hauses, besonders bei Herrn Mechanikermeister André Koch, der die meisten meiner mechanischen Apparaturen gefertigt hat.

bei Herrn Glasapparatebauermeister Roland Zain, für die Herstellung und Reparatur diverser Glasgeräte

Inhaltliche Zusammenfassung der Dissertation

Untersuchung der Orientierungsrelaxation von Polystyrolsulfonat in Polyvinylalkohol-Gelen

Ralf Student

Die Arbeit beschäftigt sich mit der Orientierungsrelaxation linearen Polystyrolsulfonats (PSS) durch Bewegungsvorgänge in einer Netzwerkmatrix. Bestimmt wurde die Beweglichkeit des linearen PSS über die Kinetik der Spannungsdoppelbrechung des Gels mit eingelagerter PSS-Polymersonde. Dazu wurden die Polyvinylalkohol-(PVA) Gelfilme schlagartig um 10 % gestreckt oder entspannt.

Die Synthese der Gele erfolgte durch nachträgliches Vernetzen kommerziell erhältlichen PVAs mit Glutaraldehyd unter Säurekatalyse. Der Beginn der Gelherstellung war immer das Lösen des verwendeten PVAs durch Erhitzen in Wasser bei 160 °C. Für das Vernetzen wurde ein pH-Wert gefunden, der eine einfache Durchmischung des hochviskosen Polymergemischs bei Raumtemperatur ermöglichte und ein schnelles Vernetzen bei 50 °C zuließ. Hergestellt wurden Gele mit einem PVA-Anteil von 10 %. Den Ansätzen wurde als weiterem Bestandteil lineares nicht mit dem Vernetzer reagierendes anionisch hergestelltes PSS zugegeben.

Mittels Schubmodulmessungen wurde abgeklärt, daß die verwendeten einzulagernden linearen Polymere das Netzwerk nicht nachhaltig stören. Es wurde gezeigt, daß der Einfluß auf die Vernetzungsdichte des Gels bei Zusatz geringer Mengen an PSS allenfalls gering ist. Die Beweglichkeit der linearen Polymere in der Gelmatrix wurde durch Messung des zeitlichen Verlaufs der Doppelbrechung bestimmt.

Zur Messung der Beweglichkeit des Polystyrolsulfonats wurde die Relaxation der Spannungsdoppelbrechung von Gelfilmen einer Dicke von 1 mm, die schlagartig um 10 % gedehnt oder entspannt werden, beobachtet. Dabei tragen die Matrix mit einem festen Wert und das eingelagerte Polymer mit einem zeitabhängigen Anteil zum Gesamtbetrag der Doppelbrechung bei. Bei der Messung der Relaxationszeitkonstanten eingelagerter Polymere konnte eindeutig gezeigt werden, daß keine Relaxationszeit, nach dem Modell der Reptation proportional der dritten Potenz der Molmasse zu messen ist. Bei Variation der Gel- Quellungsgrade wurden bei allen Proben etwa gleiche Relaxationszeiten beobachtet.

Es konnte eindeutig gezeigt werden, daß sich die Relaxationskinetik des in PVA-Gele eingelagerte PSS nicht nach den Vorhersagen des Reptationsmodells verhält. Begründen läßt sich das möglicherweise durch Wechselwirkungen zwischen der PVA-Matrix und dem eingelagerten PSS, mit der Konsequenz, daß der Mechanismus der Reptation nicht geschwindigkeitsbestimmend ist.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Theoretischer Teil	7
2.1	Polyvinylalkohol	7
2.1.1	Herstellung und Eigenschaften	7
2.1.2	Vernetzung von Polyvinylalkohol mit Aldehyden	10
2.2	Polymere Netzwerke und Gele	12
2.2.1	Netzwerke und Gele allgemein	12
2.2.2	Statistische Theorie der Gummielastizität	14
2.2.3	Zusammenhang zwischen Vernetzungsdichte und Schubmodul	19
2.3	Photoelastizität von Polymeren	21
2.3.1	Doppelbrechung allgemein	21
2.3.2	Doppelbrechung an gummielastischen Substanzen	23
2.3.3	Polarisierbarkeiten an unterschiedlichen Polymeren	25
2.4	Reptationsmodell nach De Gennes	27
3	Experimentelle Durchführung	31
3.1	Bestimmung der Vernetzungsbedingungen	31
3.2	Anfertigung von Proben	34
3.2.1	Anfertigung der Gelzylinder zur Messung der Schubmoduli	34
3.2.2	Anfertigung von Gelfilmen zur Messung der Spannungsdoppelbrechung	35

3.3	Messung der Schubmoduli	37
3.3.1	Zusammenhang zwischen Schubmodul und Elastizitätsmodul . .	37
3.3.2	Praktische Durchführung der Schubmodulmessung über Mes- sung der uniaxialen Kompressibilitäten	38
3.4	Aufbau der Apparatur zur Messung der Doppelbrechung	39
3.5	Messung der Spannungsdoppelbrechung	41
3.6	Auswertung der Doppelbrechungsmessungen	42
3.7	Verwendete Polymere und Vernetzer	44
4	Ergebnisse und Diskussion	45
4.1	Einfluß des eingelagerten Polymers auf die Vernetzung	45
4.2	Zeitlicher Verlauf der Relaxation und Auswertung	49
4.2.1	Herkunft der Relaxationserscheinung	50
4.2.2	Korrektur der Austrocknung	50
4.2.3	Auswertung eines Verstreck- oder Entspannungsvorgangs	51
4.2.4	Polymere unterschiedlicher Polydispersität	53
4.3	Abhängigkeit der Relaxation von der Molmasse des eingelagerten Po- lymers	54
4.4	Relaxation in Abhängigkeit vom Quellungsgrad der Polymermatrix . .	57
4.5	Anbindung des eingelagerten Polymers an die Netzwerkmatrix	59
4.6	Deutung der gewonnenen Ergebnisse	62

Abkürzungsverzeichnis

F_{\square}	Fläche
α_1	Polarisierbarkeit eines Kuhnschen Segments in x-Richtung
α_2	Polarisierbarkeit eines Kuhnschen Segments in y-Richtung
γ	Schubwinkel
γ_{10}	Polarisierbarkeit einer Kette in x-Richtung
γ_{20}	Polarisierbarkeit einer Kette in y-Richtung
λ	Dehnungsfaktor
\mathcal{L}^{-1}	inverse Langevinfunktion
μ	Poisson Zahl
ν_{eff}	effektive Vernetzungsdichte
ν_{th}	theoretische Vernetzungsdichte
ϕ	In der original Röhre noch verbliebener Polymeranteil
σ	Normalspannung (Zug- oder Druckspannung)
τ	Schubspannung
τ_d	Relaxationszeit
ζ	Anteil der Netzwerkfehler
A	Freie Energie
a	Länge einer Schlaufe
b	Länge eines Kuhnschen Segments
C	spannungsoptischer Koeffizient
D	Diffusionskoeffizient der Kette
D_c	Diffusionskoeffizient eines Kettensegments

Abkürzungsverzeichnis

E	Elastizitätsmodul
F	Kraft
f	Funktionalität des Vernetzers
G	Schubmodul
k	Boltzmannkonstante
L	aktuelle Länge
l	Länge eines Kuhnschen Segments
L_0	Länge im ungedehnten Zustand
l_M	Länge einer Monomereinheit in Kettenrichtung
l_{pr}	Länge einfacher Pfad
N	Zahl der Segmente einer Schlaufe
n	Zahl der Kuhnschen Segmente
n_0	Brechungsindex der unbelasteten isotropen Probe
n_{\perp}	Brechungsindex quer zur Belastung
n_{\parallel}	Brechungsindex in Richtung der Belastung
n_f	Stoffmenge des Vernetzers
R	allgemeine Gaskonstante
r	Kettenendabstandsvektor
r_x, r_y, r_z	Komponenten der Kettenendabstände in x, y und z-Richtung
S	Entropie
s	Trägheitsradius
S_i	Entropie der Kette i
T	Temperatur
V	Volumen
W	Arbeit
GA	Glutaraldehyd
PSS	Polystyrolsulfonat
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVA	Polyvinylalkohol

1 Einleitung und Problemstellung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung des Relaxationsverhaltens linearer Polymerketten in einen Polymeren Netzwerk. Es sollten durch die Untersuchung Erkenntnisse über die dynamischen Vorgänge linearer Polymerketten in einer Polymermatrix gewonnen werden. Weiter sollte dabei auch überprüft werden, ob man eine Kinetik erhalten konnte, die nach dem Modell der Reptation beschrieben werden kann. Die Dynamik linearer Polymere interessiert deshalb, da bei den Experimenten sich rückschließen läßt sowohl auf den inneren Aufbau von Gelen, als auch Fließ- und Schmelzeigenschaften von hochkonzentrierten Polymerlösungen und Schmelzen. Um die Orientierung der eingelagerten linearen Polymere zu untersuchen, wurde die Kinetik der Doppelbrechung gemessen. Für die vorliegenden Untersuchungen konnte die Apparatur einer Arbeit [1] benutzt werden, die sich mit dem gleichen linearen Polymer aber einer anderen Netzwerkmatrix auseinandergesetzt hatte.

Bisher wurde die Untersuchung des Relaxationsverhaltens linearer Polymere in einer Netzwerkmatrix anhand eines vernetzend copolymerisierten Systems durchgeführt. Dazu wurde die Polymerisation der netzwerkbildenden Monomere in Lösung mit dem einzulagernden linearen Polymer durchgeführt. Der Nachteil dieser Reaktion ist allerdings, daß es durch die radikalische Polymerisation immer auch zu Übertragungsreaktionen und somit auch zu einer zusätzlichen Vernetzung kommen kann. Weiterhin besteht durch Radikalübertragung auch die Gefahr, daß das eigentliche Sondenmolekül zum Bestandteil des Netzwerkes werden kann. Eingelagerte Sondenmoleküle zeigen unter Umständen ein anderes Relaxationsverhalten als am Netzwerk angebundene

1 Einleitung und Problemstellung

Sonden. Ein angebondenes Sondenmolekül besteht unter Umständen aus zwei unterschiedlich langen Kettenenden, die nach unterschiedlichen Zeiten relaxieren können und somit eine breite Verteilung der Relaxationszeiten verursachen.

Gesucht wurde deshalb ein System, anhand dessen es möglich sein sollte, gleiche Effekte zu beobachten, aber ohne die Möglichkeit, daß eingelagerte Polymere zu einem Bestandteil des Netzwerkes werden können. Ein in Literatur [2] gefundenes System schien für diese Aufgabe besonders gut geeignet zu sein, da die Vernetzung rein über eine Acetalisierungsreaktion mit Glutaraldehyd erfolgen sollte, somit ohne Radikalmechanismus und ohne die Gefahr einer Radikalübertragungsreaktion. Als einzulagerndes Polymer sollte das schon in der Arbeit von Papavasiliou [1] genutzte Polystyrolsulfonat verwendet werden. Polystyrolsulfonat ist ein leicht zugängliches Polymer, das auch für andere Zwecke benutzt wird, dazu noch wasserlöslich ist und somit gut geeignet ist für reproduzierbare Versuche.

Zu Beginn des theoretischen Teils werden grundlegende Informationen zum verwendeten Netzwerkpolymer Polyvinylalkohol dargestellt. Dabei wird kurz die Synthese des Polymers skizziert, ferner werden die Vernetzungsreaktionen mit dem verwendeten Vernetzer Glutaraldehyd und die sich daraus ergebenden Strukturen erläutert. Nun werden die mechanischen Eigenschaften der untersuchten Polymernetzwerke erläutert. Vertieft wird das anhand der statistischen Theorie der Gummielastizität. Beispielsweise ergibt sich daraus der Zusammenhang zwischen Vernetzungsdichte und dem Schubmodul eines Polymernetzwerks. Die Erläuterungen leiten dabei über auf die Erklärung der photoelastischen Eigenschaften der Polymernetzwerke. Vor einer Beschreibung der photoelastischen Eigenschaften die Beschreibung dieser auch als Doppelbrechung bezeichneten Eigenschaften. Weiter wird dann kurz skizziert, wie es zu doppelbrechenden Eigenschaften polymerer Netzwerke kommt, wenn diese durch eine äußere Kraft verformt werden. Den theoretischen Teil abschließend wird dann noch die Theorie der Reptation nach De Gennes [3] behandelt, die die Polymerbeweglichkeit

in einem stark verhakten Netzwerk beschreibt. Das Reptationsmodell steht an dieser Stelle, da zu erwarten ist, dass sich das lineare Polystyrolsulfonat aufgrund seiner Länge in der stark vernetzten Polyvinylalkoholgelstruktur bei mechanischer Deformation des Netzwerks nach diesem Modell relaxiert.

Im Weiteren werden die Kniffe und Tricks erläutert, die sich im Umgang mit Polyvinylalkohol ergeben haben. Entgegen der sonst üblichen Vorschriften [4] ließ sich der verwendete PVA nicht durch Erhitzen in Wasser auf 90 °C lösen. Unter etwas drastischen Bedingungen, dem Erhitzen unter Druck auf 160 °C war es aber problemlos möglich, das verwendete Polymer zu lösen. Durch Erwärmen auf 50 °C wurde dann auch die Viskosität der Polymerlösung auf ein Maß gesenkt, das ein einfacheres Durchmischen und verdünnen zuließ.

Der nächste Optimierungsbedarf stellte sich dann bei der Vernetzung von PVA mit Glutaraldehyd heraus. Der für die Vernetzung notwendige pH-Wert war in der Literatur [2] nur sehr ungenau angegeben. Die ersten Vernetzungsversuche zeigten schnell, daß die Vernetzungsgeschwindigkeit mit dem pH-Wert korreliert. Durch Variation des pH-Werts beziehungsweise der zugesetzten Menge an Säure wurden zunächst günstige Bedingungen ermittelt, die sowohl ein homogenes Vernetzen der Probe, als auch ausreichende Zeit zur Verarbeitung und Anfertigung der Proben garantieren.

Sowohl bei der Anfertigung der Schubmodulproben als auch der Doppelbrechungsproben war es wichtig, einen Kompromiß zwischen Rührbarkeit des Polymergemisches, der homogenen Verteilung des Vernetzers und der zügigen Herstellbarkeit der verschiedenen Proben zu finden. Es wurde dabei ausgenutzt, daß die Vernetzungsgeschwindigkeit sowohl vom pH-Wert der Lösung als auch von der Temperatur abhängt, und somit bei niedrigerer Temperatur für eine Homogenisierung gesorgt werden konnte und bei hoher Temperatur die Vernetzung vorgenommen werden konnte.

Nachdem eine günstige Methode gefunden worden war, den Polyvinylalkohol weitest-

1 Einleitung und Problemstellung

gehend homogen zu vernetzen, wurden die Auswirkungen eines weiteren dem Reaktionsansatz zugemischten Polymers auf die Vernetzungsdichte untersucht. Dies wurde untersucht über die Messung des Schubmoduls in Abhängigkeit von der zugesetzten Masse an Polystyrolsulfonat. Der Schubmodul einer gummielastischen Probe hängt direkt von der Vernetzungsdichte ab. Für ein Weiterarbeiten war nun geklärt, daß eine geringfügige Masse eines weiteren Polymers die Eigenschaften der Probe nicht sonderlich beeinflussen würde.

Die Beobachtung der eingelagerten Polymere geschah über die Beobachtung der Doppelbrechung des Netzwerks. Der Vorteil einer Untersuchung der Orientierung von Polymeren mit der Methode der Doppelbrechung liegt darin, daß die Methode nur auf die Orientierung der Kettensegmente anspricht und keine Farbstoffe oder vergleichbares dem Netzwerk hinzugefügt werden muß. Die verwendete Apparatur mitsamt Streck- und Entspannungsmechanismus wird schematisch beschrieben.

Bei den Experimenten ergaben sich entsprechend der Erwartung Doppelbrechungsanteile für das Netzwerk und für die eingelagerten Polymere. Wenn im Gel die eingelagerten Polymere fehlten, konnte kein Relaxationseffekt gemessen werden. Die Kunst bei der Auswertung war, den richtigen Zeitpunkt aus den Messungen zu ermitteln, um dann weiter das Relaxationsverhalten der eingelagerten Polymere eindeutig zu ermitteln. Nachdem auch hierfür eine Methode gefunden war, wurde überprüft, ob sich tatsächlich ein in der Theorie postuliertes, der dritten Potenz der Molmasse proportionales Zeitgesetz ergab. Dazu wurden verschiedene Polymere unterschiedlicher Molmasse und jeweils enger Molmassenverteilung in die zu untersuchenden Polymergele eingelagert und die Zeitkonstanten ermittelt. Nachdem sich bei Papavasiliou [1] eine starke Abhängigkeit vom Quellungsgrad ergeben hatte, wurde untersucht, ob ein solcher Effekt auch beim vorliegenden System PSS/PVA beobachtet werden kann. Abschließend wurde durch Extraktionsexperimente noch untersucht, ob das eingelagerte Polymer wider Erwarten an das eingelagerte Polymer angebunden hatte. Diese Un-

tersuchungen wurden sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei 50 °C durchgeführt.

Zwar konnte bei dem Experiment die eigentliche Fragestellung nicht eindeutig geklärt werden aber dafür ergaben sich Hinweise darauf, daß vermutlich niedermolekulare Anteile des Polyvinylalkohols nicht durch den Vernetzer an das Netzwerk angebunden hatten.

2 Theoretischer Teil

2.1 Polyvinylalkohol

2.1.1 Herstellung und Eigenschaften

Die Herstellung von Polyvinylalkohol [4, 5] erfolgt über das Vinylacetat, da Vinylalkohol als Substanz chemisch nicht zugänglich ist (Abbildung 2.1). Vinylacetat ist radikalisch leicht zu Polyvinylacetat polymerisierbar. Dieses Polyvinylacetat wird über verschiedene Verfahren weiter zu Polyvinylalkohol verseift.

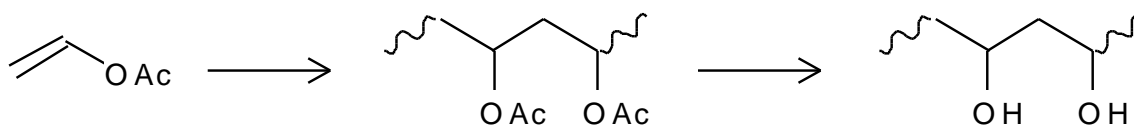


Abbildung 2.1: Generelle Darstellung von Polyvinylalkohol

Die Verseifung des Polyvinylalkohols ist im Normalfall nicht vollständig; der Verseifungsgrad wird bei industriell hergestelltem PVA vom Hersteller angegeben.

Charakteristisch an der chemischen Struktur des Polyvinylalkohols ist, daß es bei der radikalischen Polymerisierung neben dem Kopf-Schwanz-Produkt auch zu Kopf-Kopf- und Schwanz-Schwanz-Verknüpfungen kommen kann. Somit kommt es vor, daß sich manche Hydroxylgruppen in β -Position befinden, genannt Ethylenglycoleinheit, und andere in γ -Position. Bei einer Schwanz-Schwanz-Verknüpfung entsteht eine Konfiguration, in der sich die Hydroxylgruppen in δ -Position zueinander befinden.

2 Theoretischer Teil

Weiterhin kommt es durch Übertragungsreaktionen bei der Polymerisation von Vinylacetat zu Verzweigungen im Polymer. Die Verzweigungsreaktion läuft so ab, daß auf einen Acetatrest ein Radikal übertragen wird und somit auch dort ein Kettenwachstum beginnt. Beim Verseifen werden diese Seitenketten abgespalten, damit sinkt die Molmasse der einzelnen Makromoleküle [6] und man erhält wieder unverzweigte lineare Polymere.

Die Löslichkeit von Polyvinylalkohol in Wasser sinkt mit dem Verseifungsgrad und steigender Molmasse. Aufgrund unvollständiger Verseifung entstehen zahlreiche Störstellen durch große Acetylreste, die vom Polymer in unregelmäßiger Richtung abstehen und somit die Neigung zur Kristallisation herabsetzen. Polyvinylacetat ist ein ataktisches Polymer, das heißt, daß eine Stereoregularität für die Seitenketten fehlt. Diese Taktizität im Polymer ändert sich durch das Verseifen zwar nicht, aber im Unterschied zur Acetylgruppe ist die dann freie Hydroxylgruppe deutlich kleiner, sodaß sich ein Kristallit leichter bilden kann.

Ein Kristall ist eine hoch geordnete Struktur, die durch Irregularitäten gestört sein kann oder ganz entfallen kann. Bei unvollständiger Verseifung stehen in unregelmäßigen Abständen diese Acetylreste von der Kette ab und stören somit die Ausbildung von Kristalliten. Beim Lösen eines teilkristallinen Polymers dringt das Lösemittel erst in die amorphen Bereiche des Polymers ein, bevor die kristallinen Bereiche sich lösen. Je größer diese kristallinen Bereiche sind, desto höher wird der Aufwand, diese zu lösen. So läßt sich ein niedriger verseiftes Polymer leichter lösen als ein vollständig verseiftes Polymer, da dort die Kristallite im Polymer größer sind.

Weiterhin wird die Löslichkeit des getrockneten Polyvinylalkohols auch noch durch das verwendete Trocknungsverfahren beeinflusst. Ein bei zu hohen Temperaturen getrocknetes Polymer spaltet Wasser ab, was dazu führt, daß sich eine permanente chemische Bindung ergibt. Das Polymer kann sich erst lösen, wenn sämtliche dieser Bindungen gespalten werden. Durch Erhitzen über 100 °C ist es manchmal möglich,

die Kristallite zu lösen und die etherartigen Bindungen zu hydrolysieren und somit das Polymer insgesamt zu lösen.

2.1.2 Vernetzung von Polyvinylalkohol mit Aldehyden

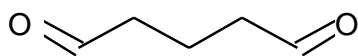


Abbildung 2.2: Glutaraldehyd

Bei der Vernetzung von Polyvinylalkohol mittels Aldehyden erfolgt meist eine Ringschlußreaktion [5]. Aus der Abbildung 2.3 sind sämtliche möglichen Reaktionsvarianten des verwendeten Glutaraldehyd (Abbildung 2.2) ersichtlich, die zu einer Vernetzung von Polyvinylalkohol führen können. In jedem Fall entsteht ein stabiles Acetal.

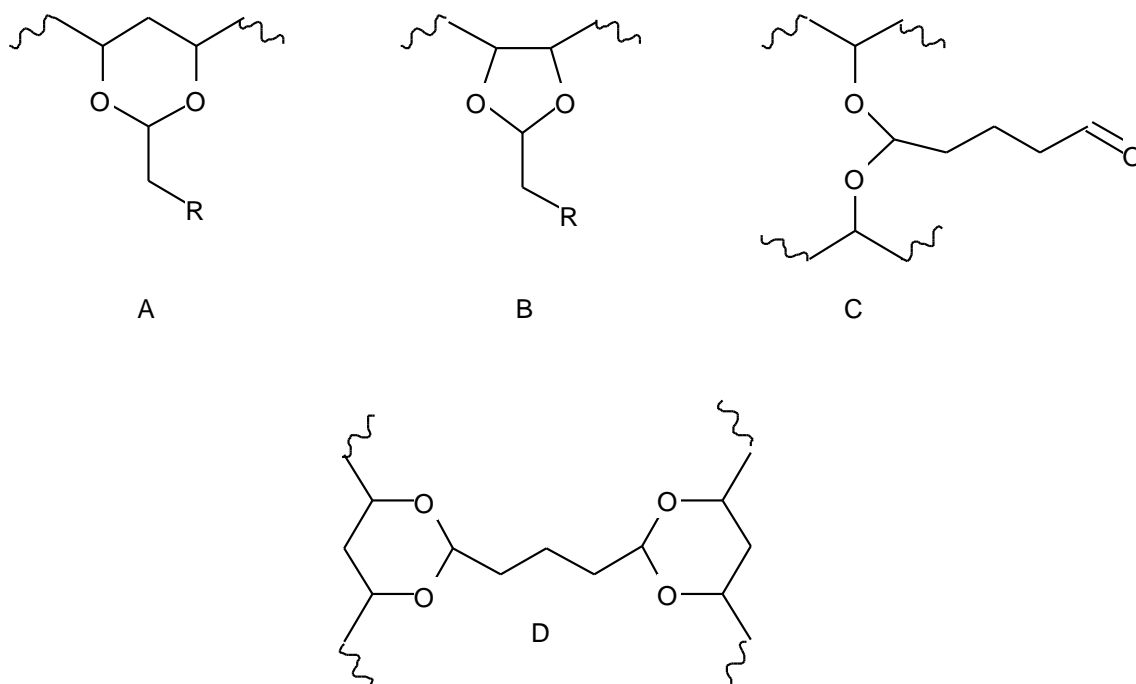


Abbildung 2.3: Mögliche Reaktionen von Glutaraldehyd mit Polyvinylalkohol

Die Reaktion der Aldehyde geschieht unter Säurekatalyse. Es bilden sich meist Fünfringe und Sechsringe. Ein Sechsring bildet sich, wenn in der Kette zwei in γ -Position liegende Hydroxylgruppen sich mit dem Aldehyd zu einem Acetal umsetzen. Beim

Fünfring bildet sich das Acetal aus zwei in β -Position liegenden Hydroxylgruppen. Vermutlich ist das gebildete Acetal durch die Ringschlußreaktion soweit stabilisiert, daß dieses bei weiterem Einfluß von Säure nicht wieder gespalten wird. Abbildung 2.3 soll exemplarisch einen Vernetzungspunkt zeigen, gebildet aus zwei Sechsringacetalen, der genausogut auch aus zwei Fünfringacetalen oder gemischt aus einem Sechsring und einem Fünfring bestehen kann.

2.2 Polymere Netzwerke und Gele

2.2.1 Netzwerke und Gele allgemein

Gele sind gequollene polymere Netzwerke mit elastischen Eigenschaften. Ein polymeres Netzwerk besteht aus Ketten, die untereinander verknüpft sind. Diese Verknüpfungen können entweder physikalisch oder chemisch kovalent sein. Eine physikalische Verknüpfung ist eine reversible Verknüpfung der Ketten, wohingegen eine kovalente Verbindung eine permanente Verknüpfung der Polymerketten darstellt. Eine physikalische Vernetzung ist beispielsweise durch eine Kristallisation von Teilen des Netzwerkes möglich, bei der die Ketten aus unterschiedlichen Richtungen in der Kristallstruktur „eingefroren“ sein können. Diese Verknüpfungen können sich beispielsweise durch Erwärmen wieder lösen. Neben dieser speziellen Art der physikalischen Vernetzung existieren noch die Vernetzung durch glasartige Bereiche, in denen Teile der Ketten festgehalten werden oder Verknüpfungen durch Wasserstoffbrückenbindungen.

Im permanenten Netzwerk können sich diese aufgrund der Verknüpfung der einzelnen fadenförmigen Moleküle nicht mehr aus dem Netzwerk entfernen. Eine Verdünnung kann nur stattfinden, indem das Netzwerk das Lösemittel aufnimmt und somit aufquillt. Im Idealfall stellen die Netzwerkketten des Gels ein einziges zusammenhängendes Gebilde dar. Dieses Molekül wird charakterisiert durch seine physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Bei der Herstellung der Netzwerke ist die Stoffmenge n_f an zugesetztem Vernetzer bekannt, woraus sich zusammen mit der Funktionalität f des Vernetzers und dem Volumen V die theoretische Vernetzungsdichte ν_{th} ergibt (Gleichung 2.1) [7].

$$\nu_{th} = \frac{n_f \cdot f}{2 \cdot V} \quad (2.1)$$

Unter der Funktionalität f des Vernetzers versteht man die Anzahl von Ketten, die

vom Vernetzermolekül ausgehen, wenn man dieses als Ausgangspunkt wählt. Die effektive tatsächlich vorhandene Vernetzungsdichte ist in der Praxis niedriger durch Netzwerkdefekte und Inhomogenitäten des Netzwerkes.

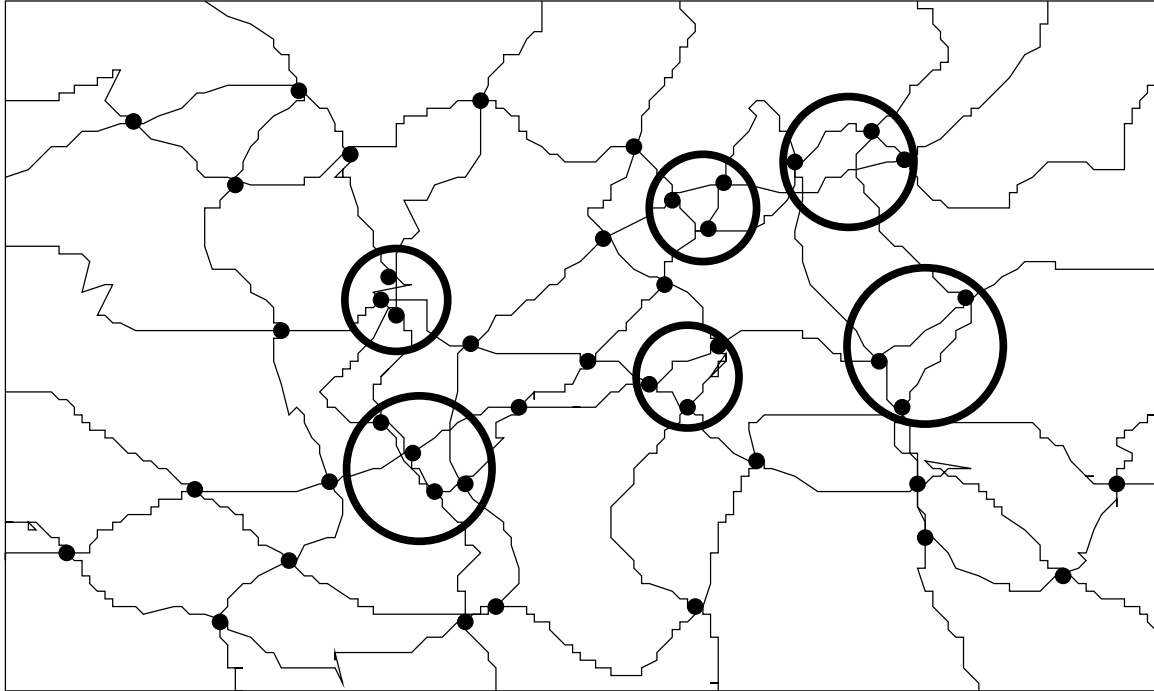


Abbildung 2.4: Ausschnitt aus einem realen Netzwerk mit Inhomogenitäten

Das ideale Netzwerk zeigt eine statistische Verteilung der Vernetzungspunkte. Tatsächlich ist eine ideale Verteilung selten gegeben, sodaß es auch an manchen Stellen zu einer Erhöhung und an anderen zu einer Erniedrigung der Verteilungsdichte der Vernetzungspunkte kommt. Es resultieren Inhomogenitäten des Netzwerkes. Unter Netzwerkdefekten kann man sich Ringbildungen, Verschlaufungen und lose Kettenenden vorstellen, Strukturelemente, die keine Auswirkung auf die makroskopisch-physikalischen Eigenschaften des Netzwerkes haben. Diese Netzwerkdefekte werden dadurch berücksichtigt, daß man sie pauschal vom theoretischen Wert ν_{th} als ζ abzieht. Die effektive Vernetzungsdichte ν_{eff} hängt von den chemischen und physikalischen

Bedingungen bei der Netzbildung ab, kann aber nicht vorausbestimmt werden.

$$\nu_{eff} = \nu_{th}(1 - \zeta) \quad (2.2)$$

2.2.2 Statistische Theorie der Gummielastizität

Zur Beschreibung der Gummielastizität nach dem einfachsten, dem affinen Netzwerkmodell [7–11], sind folgende Grundannahmen getroffen:

1. Das Netzwerk besteht aus frei beweglichen Ketten, deren Enden jeweils mit einem Netzknoten verbunden sind. Die Verteilung der Kettenendabstände im Polymer entspricht der der ungestörten Ketten.
2. Das Volumen des Netzwerkes bleibt bei mechanischer Verformung konstant.
3. Die Verknüpfungspunkte und die End- zu Endabstände der einzelnen Ketten des Netzwerkes bewegen sich bei mechanischer Verformung proportional zum Ausmaß der Deformation.
4. Die elastische Energie des Netzwerkes entspricht der Summe der elastischen Energien der einzelnen Ketten.

Die statistische Theorie der Gummielastizität beschreibt thermodynamische und mechanische Größen aus den Mikrozuständen der Netzwerkketten. Eine Dehnung bewirkt eine Abnahme der Freiheiten, in denen die Polymerketten den Raum ausfüllen, und somit eine Zunahme an Ordnung im System. Im Unterschied zu Energieelastizität entstehen die elastischen Eigenschaften gummielastischer Stoffe durch Änderungen in der Konformation der einzelnen Netzwerkketten. Bei der Energieelastizität bewirkt die Dehnungsdeformation eines Körpers die Dehnung chemischer Bindungen und somit eine Zunahme an Energie proportional zur angelegten Kraft.

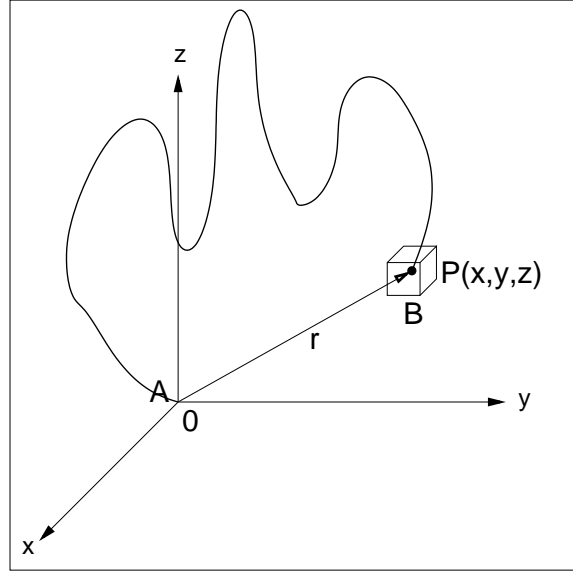


Abbildung 2.5: Beispiel für eine beliebig aus dem Netzwerk herausgegriffene Kette

Die weitere Beschreibung des Kettenendabstands soll Abbildung (2.5) illustrieren. Der Kettenanfang ist willkürlich in den Ursprung des Koordinatensystems gelegt. Das Kettenende ist in der Abbildung auf Punkt $P(r_x, r_y, r_z)$ gelegt, allerdings mit der Einschränkung [symbolisiert durch den Kasten mit dem Volumen $V(dr_x, dr_y, dr_z)$], daß für die Kettenendabstände immer eine Verteilung angenommen werden muß. Für jede der drei Raumrichtungen wird so eine Kettenendabstandsverteilung nach einer Gaußschen Funktion angenommen.

$$P(r_x, r_y, r_z) dr_x dr_y dr_z = \frac{\beta^3}{\pi^{\frac{3}{2}}} e^{-\beta^2(r_x^2 + r_y^2 + r_z^2)} dr_x dr_y dr_z \quad (2.3)$$

$$\beta = \frac{2}{3nl^2} \quad (2.4)$$

Bei einer Dehnung des Netzwerkes werden die Vernetzungspunkte und somit auch die Kettenendabstände affin zum Ausmaß der Dehnung verschoben.

$$r'_x = r_x \lambda_x \quad (2.5)$$

2 Theoretischer Teil

Definition der Variablen

n	: Zahl der Kuhnschen Segmente
l	: Länge eines Kuhnschen Segments
r_x, r_y, r_z	: Komponenten der Kettenendabstände in x, y und z-Richtung
λ	: Dehnungsfaktor ($\frac{L}{L_0}$)
L_0	: Länge im ungedehnten Zustand
L	: aktuelle Länge
k	: Boltzmannkonstante
A	: Freie Energie
F	: Kraft
F_{\square}	: Fläche
σ	: Normalspannung (Zug oder Druckspannung)

Es ergibt sich somit für den gedehnten Zustand eine andere Kettenendabstandsverteilung als für den nicht gedehnten Zustand.

$$P(r_x \lambda_x, r_y \lambda_y, r_z \lambda_z) = \frac{\beta^3}{\pi^{\frac{3}{2}}} \lambda_x \lambda_y \lambda_z e^{\lambda_x^2 r_x^2 + \lambda_y^2 r_y^2 + \lambda_z^2 r_z^2} dr_x dr_y dr_z \quad (2.6)$$

Für die Zahl der Mikrozustände des Netzwerks kann nun die Zahl der Kettenendabstände angenommen werden. So errechnet sich die Entropie einer Kette aus der Verteilungsfunktion für die Kettenendabstandsverteilung. Die Entropien für die betrachtete Kette im gedehnten und im ungedehnten Zustand ergeben sich somit aus den Beziehungen (2.3) und (2.6) zu:

$$S_i(\text{ungedehnt}) = k \ln(P(r_x, r_y, r_z)) \quad (2.7)$$

und

$$S_i(\text{gedehnt}) = k \ln P(r_x \cdot \lambda_x, r_y \cdot \lambda_y, r_z \cdot \lambda_z) \quad (2.8)$$

Durch Subtraktion der Beträge aus den Beziehungen (2.7) und (2.8) gelangt man zu einer Entropiedifferenz zwischen dem gedehnten und dem ungedehnten Zustand der

betrachteten Kette.

$$\begin{aligned}\Delta S_i &= k \ln \frac{P(r_x, r_y, r_z)}{P(r_x \cdot \lambda_x, r_y \cdot \lambda_y, r_z \cdot \lambda_z)} \\ &= \beta^2 k [(\lambda_x^2 - 1)r_x^2 + (\lambda_y^2 - 1)r_y^2 + (\lambda_z^2 - 1)r_z^2] + k \ln[\lambda_x \lambda_y \lambda_z]\end{aligned}\quad (2.9)$$

Bisher wurde für die statistische Behandlung der Eigenschaften eines Netzwerkes nur eine Kette betrachtet. Ein Netzwerk besteht aber aus N_i Ketten, deren Beitrag zur Gesamtentropie jeweils berücksichtigt werden muß.

$$\Delta S = \sum_{N_i} \Delta S_i = N_i < \Delta S_i > \quad (2.10)$$

Genauso gilt aber auch, daß das Produkt aus Ketten und mittlerer Entropie aller Ketten gleich ist der gesamten mittleren Entropie. Die mittlere Entropie setzt sich zusammen aus den quadratischen Beträgen der einzelnen Komponenten jeder Raumachse, somit kann angesetzt werden:

$$< r_x^2 > = < r_y^2 > = < r_z^2 > = \frac{1}{3} < r^2 > \quad (2.11)$$

Man gelangt nun aus den Beziehungen (2.9), (2.10) und (2.11) zur allgemeinen Beziehung der Entropie eines Netzwerkes:

$$\Delta S = -\frac{1}{2} k N_i (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) + k N_i \ln[\lambda_x \cdot \lambda_y \cdot \lambda_z] \quad (2.12)$$

Bei Betrachtung einer uniaxialen Beanspruchung ist die Konstanz des Volumens bei Verformung des Netzwerkes zuerst zu berücksichtigen.

$$\lambda_x \cdot \lambda_y \cdot \lambda_z = 1 \quad (2.13)$$

$$\lambda_y = \lambda_z = \frac{1}{\sqrt{\lambda_x}} \quad (2.14)$$

Man gelangt so durch Einsetzen der Gleichungen (2.13) in (2.12) und der Tatsache, daß der Körper bei einer uniaxialen Beanspruchung in zwei Richtungen ausweicht, zu einer allgemeinen Beziehung für die Entropiedifferenz eines uniaxial verformten Netzwerkes.

$$\Delta S = -\frac{1}{2} k N_i \left(\lambda_x^2 + \frac{2}{\lambda_x} - 3 \right) \quad (2.15)$$

2 Theoretischer Teil

Von Gleichung (2.15) ausgehend lassen sich nun allgemeinere thermodynamische Größen ableiten.

$$\Delta A = -T \cdot \Delta S = \frac{1}{2}kTN_i(\lambda_x^2 + \frac{2}{\lambda_x} - 3) \quad (2.16)$$

$$F = \frac{dA}{dL} = \frac{kTN_i}{L_0} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (2.17)$$

$$\sigma = \frac{dF}{dA_\square} = \frac{kTN_i}{A_\square \cdot L_0} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = kT\nu \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (2.18)$$

2.2.3 Zusammenhang zwischen Vernetzungsdichte und Schubmodul

Der Schubmodul G [12] ist das Maß für den Widerstand eines Körpers gegen seine Deformation durch Verschiebung seiner Flächen gegeneinander. Resultat einer solchen Verformung ist, daß, bei gleichbleibender Höhe h , eine der Flächen um x in Richtung der wirkenden Kraft verschoben wird. Die Abbildung (2.6) soll die Verhältnisse und Größen veranschaulichen. Nach dem Zusammenhang $\tan\gamma = \frac{x}{h}$ erhält man den Schubwinkel γ . Die Schubspannung τ , das Maß für den Quotienten aus Kraft auf eine Fläche wirkend und der Größe der Fläche A_{\square} , erhält man aus $\tau = G \cdot \gamma$.

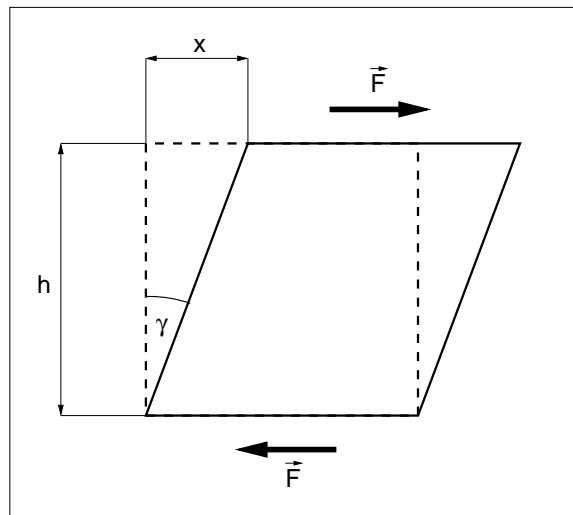


Abbildung 2.6: Veranschaulichung der Wirkung einer Schubspannung auf einen elastischen Körper

Für kleine Werte von γ gilt auch: $\tan\gamma \approx \gamma$. Die Deformationsarbeit erhält man somit, wenn man in Gleichung (2.19) die obigen Bedingungen einsetzt.

$$W = \int F dx \quad (2.19)$$

Mit den schon angeführten Zusammenhängen kommt man zu einer Verformungsener-

gie:

$$W = \int \tau \cdot A_{\square} h d\gamma = G \cdot A_{\square} \cdot h \int \gamma d\gamma = \frac{1}{2} G \cdot A_{\square} \cdot h \gamma^2 = \frac{1}{2} \cdot G \cdot V \gamma^2 \quad (2.20)$$

Die allgemeine Beziehung für die freie Energie eines Netzwerkes errechnet sich aus Gleichung (2.12).

$$A = -T \cdot \Delta S = \frac{1}{2} k T N_i (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) + k T N_i \ln[\lambda_x \cdot \lambda_y \cdot \lambda_z] \quad (2.21)$$

Unter der Voraussetzung der Volumenkonstanz bei Applikation einer Schubspannung kann in der Gleichung (2.21) der letzte Term entfallen, sodaß dann die Gleichung lautet:

$$A = \frac{1}{2} k T N_i (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (2.22)$$

Bei Vergleich der Beziehung für die Verformungsarbeit (2.20) mit der Beziehung für die freie Energie von Netzwerken (2.22) und gleichsetzen von $\gamma^2 = \lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3$ kommt man zu:

$$N k T = G \cdot V \quad (2.23)$$

Umgeformt ergibt sich daraus:

$$G = \frac{N}{V} \cdot k \cdot T = \frac{N}{V \cdot N_A} \cdot R \cdot T = \nu \cdot R \cdot T \quad (2.24)$$

Das Ergebnis der Berechnungen ist eine Funktion für den Schubmodul, die nicht mehr vom verwendeten Polymer abhängt, sondern nur noch von der Temperatur und der Vernetzungsdichte.

2.3 Photoelastizität von Polymeren

2.3.1 Doppelbrechung allgemein

Bei linear polarisierten elektromagnetischen Wellen [13, 14], wie beispielsweise dem Licht schwingt der elektrische Feldvektor in einer Ebene. Im Gegensatz dazu schwingt der elektrische Feldvektor unpolaren Lichts auf allen möglichen Ebenen um die Ausbreitungsrichtung. Die meisten Lichtquellen emittieren unpolares Licht.

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Licht in Materie ist proportional zum Brechungsindex eines Materials. Wenn man einen Stoff betrachtet, in dem das linear polarisierte Licht bei gleicher Einstrahlrichtung in Abhängigkeit von der Polarisations-ebene unterschiedliche Brechungsindizes aufweist, spricht man von Doppelbrechung. Wenn man diesen Effekt aufgrund Einwirkung mechanischer Kräfte beobachten kann, spricht man von Spannungsdoppelbrechung. Es verändert sich der Brechungsindex in Richtung zur angelegten mechanischen Kraft und quer zu dieser.

Wenn man in doppelt brechende Materie linear polarisiertes Licht so einstrahlt, daß die gleiche Intensität des Strahls für beide Hauptachsen der Probe resultiert, entsteht beim Austritt elliptisch polarisiertes Licht. Beobachtet werden kann dies durch zwei gekreuzte Polarisationsfilter, die nicht mehr auf die minimale Intensität abzugleichen sind. Zustande kommt die elliptische Polarisation durch die Tatsache, daß die entstehende Welle nicht mehr phasengleich die Probe verlässt. Da die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts in der einen Polarisations-ebene schneller ist als in der anderen Polarisations-ebene, kommt es zu einer Phasenverschiebung zwischen den elektrischen Vektoren beider Polarisations-ebenen. Anschaulich machen kann man sich Polarisation und Phasenverschiebung, wenn man sich beides vorstellt als die durch die elektrischen Feldvektoren der beiden Komponenten gebildeten Lissajouschen Figuren (siehe Abbildung 2.7). Wenn die elektrischen Feldvektoren für beide Komponenten in Phase sind, hat man linear polarisiertes Licht. Bei einer geringen Phasenverschiebung

2 Theoretischer Teil

beider Komponenten spricht man von elliptisch polarisiertem Licht. Einen Spezialfall stellt die Phasenverschiebung von 90° dar, genannt zirkular polarisiertes Licht.

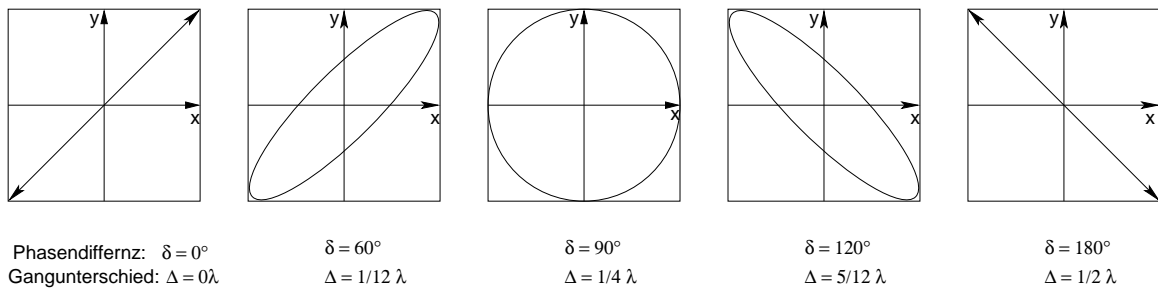


Abbildung 2.7: Lissajousche Figuren gebildet durch Phasenverschiebungen der elektrischen Feldvektoren im Bereich von 0 bis 180°

2.3.2 Doppelbrechung an gummielastischen Substanzen

Die Beschreibung der Spannungsdoppelbrechung gummielastischer Stoffe geht auf Kuhn und Grün [10] zurück. Ausgehend von der Winkelverteilung der statistischen Segmente wird eine durchschnittliche Winkelverteilung zur z-Achse berechnet. Es ergibt sich bei der Berechnung der Statistik für die Winkelverteilung der statistischen Segmente in einer Kette auch eine Verteilung der Kettenendabstände. Diese Kettenendabstandsverteilung gehorcht einer inversen Langevin-Verteilung. Beim weiteren Vorgehen wird aus der Polarisierbarkeit eines Kuhnschen Segments durch Integration über alle Segmente die Anisotropie der Polarisierbarkeit einer Kette berechnet. Es ergibt sich:

$$\gamma_1 - \gamma_2 = n(\alpha_1 - \alpha_2) \left\{ 1 - \frac{3 \frac{r}{nl}}{\mathcal{L}^{-1}\left(\frac{r}{nl}\right)} \right\} \quad (2.25)$$

Definition der Variablen:

- r : Kettenendabstandsvektor
- n : Zahl der Segmente
- l : Länge eines Segments
- α_1 : Polarisierbarkeit eines Kuhnschen Segments in x-Richtung
- α_2 : Polarisierbarkeit eines Kuhnschen Segments in y-Richtung
- γ_{10} : Polarisierbarkeit einer Kette in x-Richtung
- γ_{20} : Polarisierbarkeit einer Kette in y-Richtung
- n_{\perp} : Brechungsindex quer zur Belastung
- n_{\parallel} : Brechungsindex in Richtung der Belastung
- n_0 : Brechungsindex der unbelasteten isotropen Probe
- F : Kraft
- λ : Dehnungsfaktor
- \mathcal{L}^{-1} : inverse Langevinfunktion
- k : Boltzmannkonstante
- T : Temperatur
- C : Spannungsoptischer Koeffizient

2 Theoretischer Teil

Durch Entwicklung der Funktion in einer Taylorreihe und anschließendem Abbruch nach dem ersten Glied erhält man:

$$\gamma_1 - \gamma_2 = (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{3}{5} \frac{r^2}{nl^2} \quad (2.26)$$

Durch die Annahme, daß $r = n \cdot l^2$ gesetzt werden kann, wird Gleichung (2.26) zu:

$$\gamma_{10} - \gamma_{20} = \frac{3}{5} (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (2.27)$$

Das bedeutet, daß die Anisotropie der Polarisierbarkeit einer Kette $\frac{3}{5}$ der Anisotropie der Polarisierbarkeit des statistischen Segments beträgt.

Bei Deformation einer Probe um einen Faktor λ ergibt sich ein anderer Fadenendabstand und somit auch eine andere Polarisierbarkeit für die betrachtete Kette. Den Brechungsindexunterschied errechnet man durch Anwendung der Lorentz-Lorenz-Beziehung. Dann werden die beiden Komponenten voneinander abgezogen. Durch Integration über alle N-Ketten wird daraus:

$$n_{\parallel} - n_{\perp} = \frac{2\pi}{45} \frac{(n_0^2 - 2)^2}{n_0} \cdot N \cdot (\gamma_{10} - \gamma_{20}) \cdot \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (2.28)$$

Wenn man den Brechungsindexunterschied durch die aufzuwendende Kraft teilt, erhält man den spannungsoptischen Koeffizienten C . Die Besonderheit an dieser Größe ist die Tatsache, daß diese von der Vernetzungsdichte unabhängig ist. Zur Veranschaulichung kann man dazu noch anmerken, daß sowohl die Anisotropie der Polarisierbarkeit von der Zahl der Ketten, also der Vernetzungsdichte, abhängt, als auch die Kraft zur Verformung des Netzwerks proportional zur Vernetzungsdichte ist. Damit kürzt sich die Zahl der Ketten aus dieser Beziehung heraus.

$$\frac{n_{\parallel} - n_{\perp}}{F} = \frac{\pi}{45} \frac{(n_0^2 - 2)^2}{n_0} (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{1}{kT} = C \quad (2.29)$$

Die Konsequenz ist, daß der Brechungsindexunterschied proportional zur angewandten Kraft ist und somit eine Beziehung analog dem Hookeschen Gesetz vorliegt.

$$\Delta n = C \cdot \Delta F \quad (2.30)$$

2.3.3 Polarisierbarkeiten an unterschiedlichen Polymeren

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Anisotropie gummielastischer Stoffe zurückgeführt auf die Anisotropie der Polarisierbarkeit eines statistischen Segments. In diesem Abschnitt soll diese Eigenschaft des statistischen Segments [15] zurückgeführt werden auf die Eigenschaften einzelner Monomereinheiten. Das Segmentkettenmodell wird immer dann verwendet, wenn zur Vereinfachung die eingeschränkte Drehbarkeit der Valenzen und feste Bindungswinkel außer Betracht bleiben sollen. Es werden mehrere der Monomereinheiten zu einem Segment zusammengefasst.

$$a_{\parallel} - a_{\perp} = (\alpha_1 - \alpha_2) \cdot \frac{l_M}{l} \quad (2.31)$$

Definition und Erklärung der Variablen:

- a_{\parallel} : Polarisierbarkeit der Monomereinheit in Kettenrichtung
- a_{\perp} : Polarisierbarkeit der Monomereinheit quer zur Kettenrichtung
- l : Segmentlänge
- l_M : Länge der einer Monomereinheit in Kettenrichtung

Wichtig ist, daß die Anisotropie der Polarisierbarkeit auch vom Lösemittel beeinflusst werden kann, in dem diese gemessen werden soll. So ist es beispielsweise auch möglich, daß sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Monomereinheiten aufbauen, die dann wiederum durch ihre Wechselwirkung die Anisotropie der Polarisierbarkeit beeinflussen. Weiterhin ist bei Polymerlösungen zu berücksichtigen, daß die Starrheit der Kette und somit die Länge eines Segments im Polymer beeinflusst werden kann durch unterschiedliche Lösemittel.

Diese Unterschiede in der Polarisierbarkeit werden weiter anhand von Monomeren plausibel gemacht. Als exemplarisches Beispiel für ein Polymer mit Hauptpolarisierbarkeit quer zur Kette soll Polystyrolsulfonat dienen. Die dicken Pfeile symbolisieren die Richtung der Hauptpolarisierbarkeit.

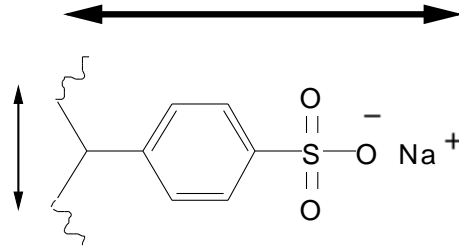


Abbildung 2.8: Natrium-Polstyrolsulfonat

Die Styrolsulfonatmonomereinheit, (Abbildung 2.8) besteht aus einem aromatischen Ring, der in Para-Position substituiert ist durch eine Sulfatgruppe mit starker elektronischer Wechselwirkung auf den aromatischen Ring. Als ein weiteres Beispiel für die Hauptpolarisierbarkeit in Richtung der Seitengruppe soll Polyacrylnitril (Abbildung 2.9 links) dienen, bei dem in der Seitenkette Pi-Bindungen vorliegen, die leichter polarisierbar sind als die Sigmapbindungen der Kette.



Abbildung 2.9: Seitenkette von Polyacrylnitril und Polypropylen

Im Gegensatz dazu kann man Polypropylen (Abbildung 2.9, rechts) betrachten, bei dem die Hauptpolarisierbarkeit in Kettenrichtung liegt. In Polypropylen existieren doppelt so viele Sigmapbindungen in Kettenrichtung wie quer dazu, in die Seitengruppe hinein, somit ist Hauptpolarisierbarkeit, die Richtung der größten Polarisierbarkeit, in Kettenrichtung.

2.4 Reptationsmodell nach De Gennes

Das Modell der Reptation [3, 16–18] beschreibt die Bewegung eines linearen Polymers in einer Polymermatrix. In dieser Polymermatrix betrachtet man nur ein einziges Molekül, das sich in einer imaginären Röhre bewegt, die durch die umliegenden Polymere gebildet wird (Abbildung 2.11 nach [17]). Das Polymer kann sich nur in Richtung dieser Röhre bewegen und nicht quer zu ihr also durch die Wände der Röhre. Die Bewegung des Polymers findet in der Röhre durch Abrollen einzelner Schlaufen an den Wänden der Röhre statt. Dieses „Laufen“ des Polymers erinnert an die Bewegung einer Schlange, weshalb der Name Reptation [3] gewählt wurde. Durch die Bildung einer neuen Schlaufe rücken die Endabstände des Polymers um die Differenz von Konturlänge und Endpunkten der Schlaufe zueinander. Die Triebkraft zur Bildung neuer Schlaufen oder der Bewegung dieser Schlaufen ist die thermische Bewegung einzelner Kettenabschnitte.

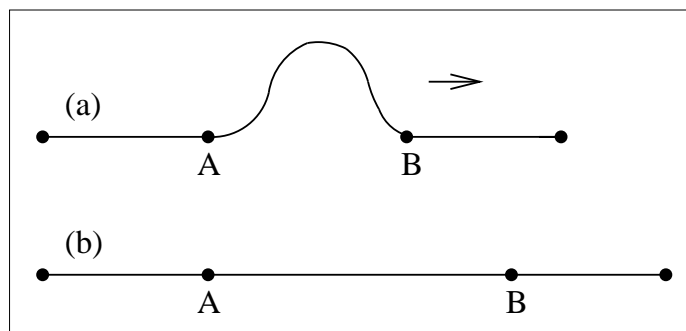


Abbildung 2.10: Vergleich der Länge eines verschlängten Fadens und eines ausgestreckten Fadens

Die Kette hat man sich vorzustellen als vollständig aufgeteilt auf die einzelnen Schlaufen, beziehungsweise Transversalwellen. Weiter ist bei der Bewegung des Polymers zu beachten, daß es sich mal in die eine Richtung und mal in die andere Richtung bewegt. Aufgrund der schlangenartigen Bewegung kann das Polymer dann problemlos an den verschiedensten Verhakungen vorbeigleiten.

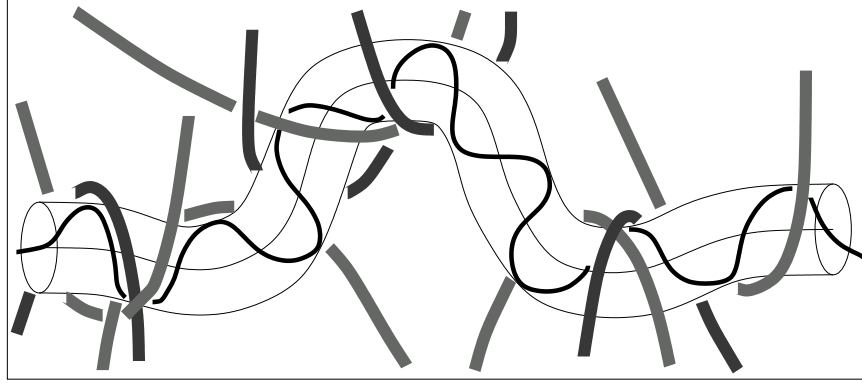


Abbildung 2.11: Veranschaulichung der Reptation

Eine andere Betrachtung ist, sich das Polymer vorzustellen als unter Spannung stehenden Faden, der eine transversale Schwingung um die Spur des niedrigsten Spannungspotentials durchführt. Diese potentialärmste Spur nennt man auch den einfachen Pfad l_{pr} . Man begeht nur einen kleinen Fehler, wenn man die Länge der Röhre mit dem einfachen Pfad l_{pr} gleichsetzt. Da sich das Polymer auf seine Verschlaufungen aufteilt, ist die Röhre l_{pr} , in der es läuft, deutlich kürzer als die Konturlänge des sich bewegenden Polymers.

$$L_{pr} = a \frac{N}{N_e} \quad (2.32)$$

Definition der Variablen:

- l_{pr} : Einfacher Pfad
- a : Länge einer Schlaufe
- b : Länge eines Kuhnschen Segments
- N : Zahl der Segmente der Kette
- N_e : Zahl der Segmente einer Schlaufe
- D_c : Diffusionskoeffizient eines Kettensegments
- D : Diffusionskoeffizient der Kette
- τ_d : Relaxationszeit
- ϕ : In der Originalröhre noch verbliebener Polymeranteil

Der Diffusionskoeffizient der Kette ist umgekehrt proportional zur Zahl der Ketten-

segmente.

$$D_c \sim \frac{1}{N} \quad (2.33)$$

Die Molmassenabhängigkeit der Relaxationsgeschwindigkeit ergibt sich aus der Einsteinbeziehung und aus der Einstein-Smoluchowski-Beziehung für die Brownsche Molekularbewegung.

$$\tau_d \simeq \frac{l_{pr}^2}{2 \cdot D_c} \quad (2.34)$$

Die Länge der Kette ist proportional zur Zahl der Segmente der Kette, sodaß man für eine Plausibilitätsbetrachtung auch N setzen kann.

$$\tau_d \sim \frac{N^2}{\frac{1}{N}} \sim N^3 \sim M^3 \quad (2.35)$$

Die Relaxationszeit ist die Zeit, die ein Polymer benötigt, um seine Röhre vollständig zu verlassen. Sie ist proportional zur dritten Potenz der Molmasse.

Zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten der gesamten Kette D ist erst der Fadenend-abstand der Kette zu ermitteln. Dabei ist davon auszugehen, daß das Polymer eine kneuelartige Gestalt annimmt. Somit gilt für den Kettenendabstand:

$$\langle r^2 \rangle = N \quad (2.36)$$

Weiter berechnet man den Diffusionskoeffizienten der Kette über die Einstein-Smoluchowski Beziehung, unter Berücksichtigung, daß man nun eine dreidimensionale Bewegung vorliegen hat und somit einen Faktor sechs berücksichtigen muß. Für die Zeit setzt man die schon betrachtete (Gleichung 4.3) Relaxationszeit ein.

$$\langle r^2 \rangle = 6 \cdot D \cdot \tau_d \quad (2.37)$$

$$D \sim \frac{\langle r^2 \rangle}{\tau_d} \sim \frac{N}{N^3} \sim N^{-2} \quad (2.38)$$

Die Diffusionsgleichung nach Doi und Edwards [19] beschreibt die Kinetik der Reptation. Man betrachtet dabei den Anteil der Polymerkette, der die Röhre schon verlassen

2 Theoretischer Teil

hat. Dabei wird festgelegt, daß der Durchmesser der Röhre einer Segmentlänge entspricht.

$$\phi = \frac{8}{\pi^2} \sum_m \frac{1}{m^2} e^{-\frac{m^2}{\tau_d} t} \quad (2.39)$$

Für diese Gleichung existieren sowohl für lange als auch für kurze Zeiten Näherungsformeln. Für kurze Zeiten gilt:

$$\phi = 1 - \frac{4}{\pi^{2/3}} \left(\frac{t}{\tau_d} \right)^{1/2} \quad (2.40)$$

Für lange Zeiten gilt folgende Näherung:

$$\phi = \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{t}{\tau_d}} \quad (2.41)$$

3 Experimentelle Durchführung

3.1 Bestimmung der Vernetzungsbedingungen

Nach Lit. [2] ist eine Vernetzung des verwendeten Polyvinylalkohols mit Glutaraldehyd bei einem pH-Wert von etwa 2 möglich. Zur Überprüfung dieser Angaben wurde durch Vorversuche abgeklärt, ob sich Polyvinylalkohol mit Glutaraldehyd vernetzen läßt und inwieweit der pH-Wert einen Einfluß auf die Vernetzung hat. Bei den Vernetzungsversuchen wurde zuerst durch einige Versuche bei den pH-Werten 1,5 bis 2,25 getestet, ob eine Vernetzung über Nacht erfolgt war. Nachdem eine Vernetzung ab einem Säurezusatz unterhalb eines pH-Werts von 1,75, festgestellt worden war, wurden die Versuche wiederholt mit geringeren Differenzen an zugesetzter Säure. Die Differenzen wurden so gewählt, daß sie einem pH-Unterschied von 0,02 pH-Einheiten entsprachen. Da die verwendeten Polymerlösungen hoch viskos waren, wurde darauf verzichtet, die pH-Werte mit einer Glaselektrode zu überprüfen. Es wurden zwei Testreihen mit den pH-Werten 1,7 bis 2,0 in 0,02 pH-Einheiten durchgeführt, die eine bei Raumtemperatur und eine bei 50 °C. Zur Homogenisierung wurden die Proben, um möglichst homogene Netzwerke zu erhalten, fünf Minuten bei 50 °C gerührt. Durch die erhöhte Temperatur ergab sich eine niedrigere Viskosität und somit leichtere Durchmischbarkeit des Gemischs.

3 Experimentelle Durchführung

Vernetzungszeiten in Abhängigkeit zum rechnerischen pH-Wert der Lösung

pH-Wert	Vernetzungszeit / Tage	mit Nachschwingen / Tage
1,7	1	1
1,72	1	1
1,74	1	1
1,76	1	6
1,78	6	6
1,8	6	13
1,82	6	13
1,84	6	13
1,86	13	25
1,88	13	45
1,9	13	45
1,92	25	-
1,94	25	-
1,96	25	-
1,98	25	-
2	2 - 3 mon	-

Bei 50 °C konnte eine wesentlich schnellere Vernetzung als bei Raumtemperatur beobachtet werden. Mit Ausnahme der Probe mit pH = 2 vernetzten die Proben im Verlaufe eines Tages.

Bei den bei Raumtemperatur vernetzten Proben wurde anfangs jeden Tag, später dann in längeren Abständen auf Vernetzung geprüft. Eine Vernetzung der Probe wurde durch einen Fließtest festgestellt. Weiter wurde geprüft, ob sich ein Nachschwingen der Probe durch Anklopfen an das Probegefäßes zeigte.

3.1 Bestimmung der Vernetzungsbedingungen

Bei den weiteren Versuchen wurde immer bei einem pH-Wert von 1,8 vernetzt. Nach Zugabe des Vernetzers und kurzem Rühren bei 50 °C wurde dem Vernetzer über einen Zeitraum von 24 h Gelegenheit gegeben, sich durch Diffusion bei Raumtemperatur im Gemisch gleichmäßig zu verteilen. Weiter wurde durch Erhitzen des Gemischs für 24 h auf 50 °C vernetzt. Die gewählten Versuchsbedingungen erwiesen sich als geeignet, um sowohl eine homogene Verteilung des Vernetzers zu gewährleisten, als auch unter erhöhter Temperatur in einem experimentierfreundlichen Zeitraum zu vernetzen.

3.2 Anfertigung von Proben

3.2.1 Anfertigung der Gelzylinder zur Messung der Schubmoduli

Zur Präparation der Schubmodulproben wird 2,5 g Polyvinylalkohol (56,7 mmol) in 15 ml Wasser erst gequollen und dann für eine Stunde unter Druck zur vollständigen Lösung des Polymers auf 160 °C erhitzt. Dem noch viskosen, durchsichtigen Gemisch wird dann bis zum Erreichen des pH-Wertes 1,8 1,78 ml einer 0,2 molaren Salzsäure zugegeben. Anschließend wird das Gemisch mit Wasser so aufgefüllt, daß sich ein Gesamtwasservolumen mitsamt Vernetzerlösung von 22,5 ml Wasser ergibt. Nach einer Nacht des Rührens zur Homogenisierung und Lösung des Gemischs wird diesem eine 8-%ige Glutaraldehydlösung zum Vernetzen zugegeben. Die Mengen der einzelnen Komponenten sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Vernetzeranteil / %	Wasserzusatz / ml	Glutaraldehydsg. / ml
1	21,847	0,71
2	21,194	1,42
3	20,54	2,13

Zur Homogenisierung wurde die Mischung noch einmal für 5-10 min bei 50 °C gerührt und in die Glasrohre für die Schubmodulmessung gegeben. Verwendet wurden Glasrohre mit einem Innendurchmesser von 13,8 mm. Zur Verhinderung einer Austrocknung wurden die Zylinder mit PTFE-Stopfen verschlossen und, falls notwendig, mit Klebefilm abgedichtet. Um eine Verteilung des Vernetzers durch Diffusion zu ermöglichen, wurden die Proben 24 h bei Raumtemperatur belassen. Nach weiteren 24 h bei 50 °C wurden die Gele zum Vermessen auf Raumtemperatur abgekühlt. Vor dem Schneiden werden die Gele mit einer Polyethylenzunge und unter Einfluß einer Tensidlösung vorsichtig von der Glaswand ihrer Zylinder gelöst und somit in ihren Glaszylindern beweglich gemacht. Mit einem Stempel wurden daraufhin die Gelzylinder in die richtige Schnittposition verschoben. Geschnitten werden die Gelzylinder

zwischen zwei Glasrohren mit Hilfe eines Stahldrahts, um ein Haften an der Klinge eines Messers zu verhindern. Es ergaben sich Gelzylinder mit einem Durchmesser von circa 13,8 mm und einer Länge von circa 28 mm. Die Proben wurden erst unmittelbar vor der Messung angefertigt, um ein Austrocknen zu verhindern.

3.2.2 Anfertigung von Gelfilmen zur Messung der Spannungsdoppelbrechung

Die Doppelbrechungsuntersuchungen werden an Proben in Form von 1 mm starken Filmen durchgeführt. Zur Anfertigung der Doppelbrechungsproben werden je 3 g Polyvinylalkohol (68,1 mmol Monomer) zunächst in 20 ml Wasser gequollen. Weiter wird das Gemisch unter Druck auf 160 °C erhitzt, bis sich das Polymer löst. Der noch sehr viskosen aber durchsichtigen Lösung wird dann Säure in Form von 0,2 molarer Salzsäure bis zur Erreichung des pH-Wertes 1,8 mit einer Mikroliterpipette auf einer Waage zugegeben (2,14 ml gerechnet mit $\rho_{Wasser} = 1$ bei einem Gesamtwasservolumen von 27 ml). Anschließend wird das Gemisch auf 26,216 ml aufgefüllt (Gesamtwasservolumen abzüglich des Wasseranteils der Glutaraldehydlösung). Weiter wird das einzulagernde lineare Polymer (Natrium-Polystyrolsulfonat) dem Gemisch als Feststoff zugegeben. Nach einer Nacht Rührens zur Homogenisierung des Gemischs und Lösung des Polystyrolsulfonats wird diesem 852 µl Glutaraldehydlösung in Form einer 8 %igen Lösung zugegeben. Für die Vernetzung wird eine Glutaraldehydlösung mit einem Gehalt von 8% Glutaraldehyd verwendet. Zur Homogenisierung wird die Mischung noch einmal für 5-10 min bei 50 °C gerührt und dann in die Foliengießapparatur gegeben. Die Foliengießapparatur besteht aus einem Kasten, dessen Raum aufgeteilt ist durch aufrecht stehenden Objektträgern. Der Abstand zwischen den Objektträgern beträgt immer 1 mm, sodaß sich nach der Vernetzung Gelfilme mit glatter Oberfläche und 1 mm Dicke bilden. Um die Austrocknung während der Vernetzung zu verhindern, wird die gefüllte Foliengießapparatur mit Frischhaltefolie umwickelt und 24 h bei Raumtemperatur belassen, um eine Verteilung des Vernetzers durch Diffusion zu ermöglichen. Durch den

3 Experimentelle Durchführung

direkten Luftabschluß wird ein Entweichen des Wassers über die Gasphase innerhalb des Reaktionsgefäßes verhindert. Das Wasser geht zwar im Gefäß in Gasphase über aber kondensiert entweder auf der Folie oder den Proben in der Vorrichtung. Nach weiteren 24 h bei 50 °C werden die Gele mitsamt den trennenden Objekträgern dem Foliengießapparat entnommen und bis zur Messung, wieder eingewickelt in Folie, in einem größeren Gefäß bei Gegenwart von Wasser aufbewahrt.

3.3 Messung der Schubmoduli

3.3.1 Zusammenhang zwischen Schubmodul und Elastizitätsmodul

Von einer Schubspannung τ spricht man [12], wenn eine Kraft in der Ebene einer Fläche eines Festkörpers wirkt (Abbildung 2.6).

$$\tau = \frac{F \text{ (Wirkung in der Ebene von A)}}{A} \quad (3.1)$$

Eine solche Kraft bewirkt eine Parallelverschiebung dieser Fläche des Festkörpers. Dieser Winkel γ wird Scherwinkel, beziehungsweise Schubwinkel genannt.

$$\frac{x}{l} = \tan \gamma \approx \gamma \quad (3.2)$$

Über eine Proportionalitätskonstante β ist die Schubspannung mit dem Schubwinkel verknüpft.

$$\gamma = \tau \cdot \beta \quad (3.3)$$

Der Schubmodul G ist der Kehrwert dieser Proportionalitätskonstante.

$$\beta = 2 \cdot \frac{1}{E}(1 + \mu) \quad (3.4)$$

Bei diesem Zusammenhang ist E der Elastizitätsmodul und μ die Poissonzahl. Die Poissonzahl gibt die relative Flächenänderung in Bezug auf die relative Längenänderung an.

$$E = 2G(1 + \mu) \quad (3.5)$$

Das bedeutet, daß der Schubmodul G mit dem Elastizitätsmodul E zusammenhängt. Bei einer Poisson Zahl von 0,5 (fall für $dV = 0$) gilt somit:

$$E = 3G \quad (3.6)$$

Gemessen werden muß demnach im praktischen Versuch nur der Elastizitätsmodul der Probe.

3.3.2 Praktische Durchführung der Schubmodulmessung über Messung der uniaxialen Kompressibilitäten

Die Proben wurden für die Messung vorbereitet, indem aus den Zylindern Stücke mit einem Längen- zu Breiten- Verhältnis von 1:2 herausgeschnitten wurden. Die eigentliche Messung erfolgte, indem mit einer Kraftmessdose die Kraft in Abhängigkeit zur Deformation der Probe zwischen zwei PTFE-Platten gemessen wurde [20]. Dabei wurden von jeder einzelnen Proben mindestens sechs Werte aufgenommen. Zur Berechnung der Spannung σ wurde die Fläche der Probe berechnet nach $A_{\square} = \lambda^{-1} \cdot A_{\square 0}$, nach Beziehung (2.18), wobei λ das Verhältnis der aktuellen Probenlänge zur unbelasteten Probenlänge darstellt. Die Auswertung erfolgte dann durch Aufnahme der Steigung aus der Auftragung Spannung σ über der Verformung $|\lambda - \lambda^{-2}|$.

3.4 Aufbau der Apparatur zur Messung der Doppelbrechung

Gemessen werden soll die Kinetik des Relaxationsverhaltens von Polystyrolsulfonat, das in ein Polyvinylalkoholnetzwerk eingelagert ist. Durch Strecken des zu untersuchenden Gels erhält man ein Signal, das sich zusammensetzt aus einem Doppelbrechungssignal des Netzwerks und einem Doppelbrechungssignal des eingelagerten linearen Polymers. Im Unterschied zum eingelagerten linearen Polymer zeigt das Netzwerk keine Relaxationserscheinung. Das Schaubild (Abbildung 3.1) zeigt den prinzipiellen

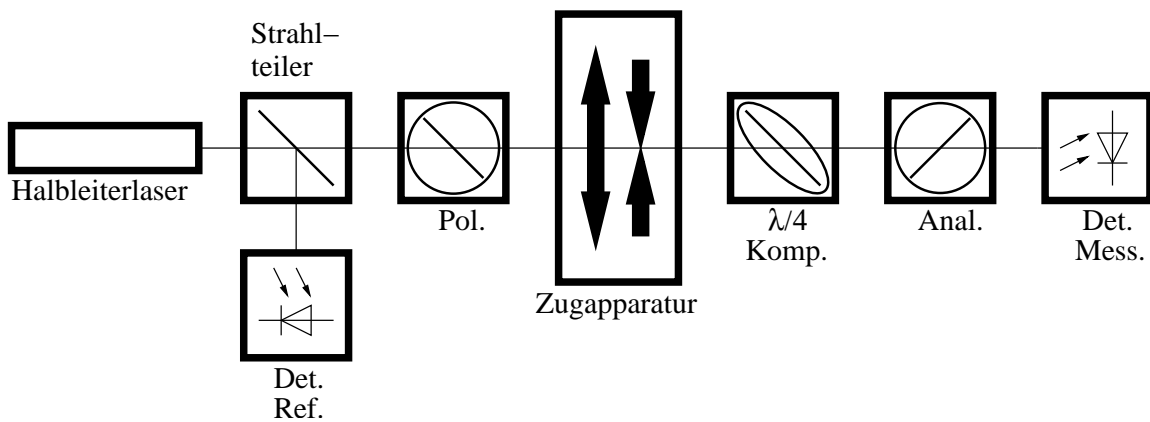


Abbildung 3.1: Prinzip der Apparatur zur Messung der Spannungsdoppelbrechung

Aufbau der verwendeten Apparatur. Als Lichtquelle dient ein Halbleiterlaser mit 650 nm Wellenlänge und 2 mW Leistung verwendet. Die komplette Laser-Einheit befindet sich in einem Block aus Messing, um bei der Messung eine möglichst gleichbleibende Temperatur und somit auch gleichbleibende Leistung des Lasers zu erhalten. Darauf folgt ein Strahlteiler der zur Kontrolle der konstanten Leistung des Lasers einen Teil des Lichts aus dem Hauptstrahl auskoppelt. Aus dem ausgekoppelten Strahl wird das Messsignal in Form des Stroms aus einer Photozelle mit einem Operationsverstärker gemessen.

Der hinter dem Strahlteiler im Hauptstrahl folgende Folienpolarisator dient dazu, den

3 Experimentelle Durchführung

Hauptstrahl linear zu polarisieren, da das vom Halbleiterlaser gelieferte Polarisationsverhältnis nicht ausreichend für die Messungen ist. Dann folgt die Zugapparatur [1], die die Probe schlagartig um 10 % dehnen und entspannen kann. Der Strahl passiert dann weiter ein $\lambda/4$ Plättchen, das das hinter der Probe elliptisch polarisierte Licht in linear polarisiertes Licht aber anderer Polarisationssebene transformiert. Hinter dem um nicht ganz 90° verdrehten linearen Polarisator wird die Intensität des Lichts mit einer weiteren Photozelle gemessen. Ausgewertet wird die an einem Widerstand parallel zur Photozelle abfallende Spannung. Um störendes Licht aus der Umgebung abzuschirmen, ist der Strahl durch Pappröhren geführt. Zur Temperierung und Abführung der Wärme vom Magnetantrieb der Streckapparatur ist der abdunkelbare Probenraum thermostatisiert.

3.5 Messung der Spannungsdoppelbrechung

Die Spannungsdoppelbrechung wird an Filmen einer Dicke von 1 mm gemessen. Die noch zu breiten Filme aus der Gießapparatur werden mit zwei in 10 mm Abstand aneinander geschraubten Rasierklingen durch Druck fixiert, sodaß mit einem Skalpell durch Ziehen entlang der Rasierklingen die Filme auf 10 mm Breite zugeschnitten werden können. Im Abstand einer Rasierklingenlänge wird der restliche Überschuß durch Schneiden entlang einer einzelnen Klinge auf etwa 40 mm Länge gebracht. Die Aufnahme in die Apparatur erfolgt durch Aufkleben mit einem Acrylnitrilklebstoff (UHU Sekunden Alleskleber Gel) auf ein Messingklötzchen der Streckapparatur. Danach wird der Messingklotz mit dem aufgeklebtem Gel in die schräg gehaltene Dehnungsapparatur geschraubt und durch Geradestellen der Apparatur der Film auf das mit Acrylnitrilklebstoff vorbereitete Gegenstück aufgeklebt. Durch Andrücken mit einem festen Gegenstand wird ein vollständiger Kontakt des Gelfilms mit der Apparatur gewährleistet. Die Dehnungs-Streckungsapparatur wird dann so in den Lichtstrahl gebracht, daß dieser die Probe in ihrer Mitte passiert. Die so eingebrachte Probe wird je drei mal hintereinander für je 100 s gedehnt und wieder auf die vorherige Länge entspannt. Der zu untersuchende Teil der Probe hat eine Länge von 15 mm und wird bei jedem Durchgang um 1,5 mm, also 10%, gedehnt. Durch Aufzeichnung der über die Zeit am Detektor gemessenen Spannung erhält man die Daten zur weiteren Verarbeitung. Die zeitliche Auflösung des gesamten Messvorgangs beträgt bei allen Messungen 64 Werte pro Sekunde.

3.6 Auswertung der Doppelbrechungsmessungen

Jede Probe wird dreimal gestreckt und wieder entspannt. Somit fallen sechs verwertbare Messdurchgänge an, bei denen die Polymere relaxieren können. Im Idealfall erhält man für einen solchen Dehn- und Enspannungsvorgang ein wie in Abbildung (3.2) dargestelltes Messsignal. Zu interpretieren ist dieser Verlauf dadurch, daß die spannungsoptischen Koeffizienten nach Gleichung (2.29) beider Polymere das gleiche Vorzeichen haben. Ein solches System ist beispielsweise das System Polyacrylamid / Polystyrolsulfonat [1].

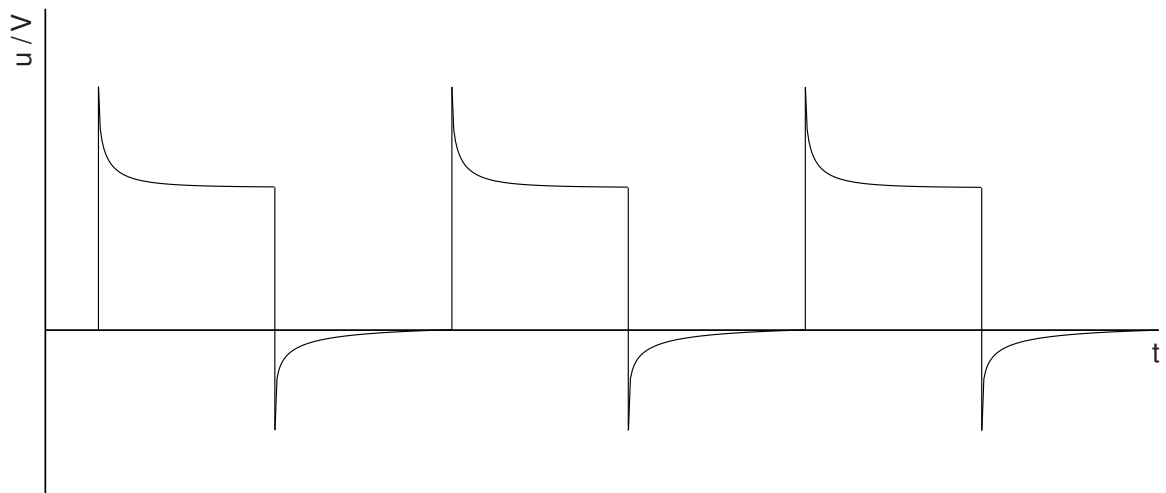


Abbildung 3.2: Simulation eines Systems, bei dem sowohl das Netzwerk, als auch das eingelagerte Polymer ein gleiches Vorzeichen der Doppelbrechung haben

Bei dem verwendeten System Polyvinylalkohol / Polystyrolsulfonat findet man ein anderes Bild. Bei dem verwendeten System haben beide Substanzen andere Vorzeichen der Doppelbrechung, sodaß sich die Beträge voneinander subtrahieren. Die Abbildung (3.3) zeigt die Simulation einer solchen Auftragung.

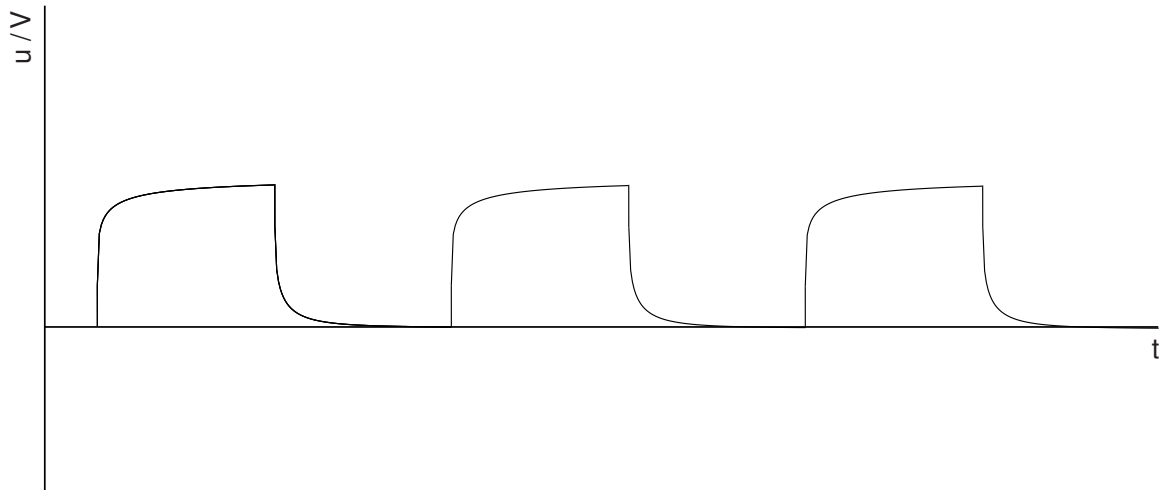


Abbildung 3.3: Simulation eines Systems, bei dem das Netzwerk ein anderes Vorzeichen der Doppelbrechung hat, als das eingelagerte Polymer

Die Schwierigkeit bei der Auswertung einer solchen Auftragung ist die Tatsache, daß der Beginn eines Durchgangs schlechter zu erkennen ist als beim Fall gleichen Vorzeichens der Doppelbrechung.

Die Auswertung der Messung erfolgt so, daß die einzelnen Streck- und Entspannungsvorgänge erst voneinander getrennt und dann einzeln ausgewertet werden. Eine vollständige Relaxation des linearen Polymers konnte nicht beobachtet werden, sodaß nach 100, beziehungsweise nach 120 Sekunden, die einzelnen Vorgänge abgebrochen wurden.

3.7 Verwendete Polymere und Vernetzer

Zur Herstellung der Netzwerke wurde ein aus [2] schon verwendeter Polyvinylalkohol verwendet. Der Polyvinylalkohol hatte eine Molmasse M_w von 95000, bei einem Verseifungsgrad von 95 %, und wurde erworben von der Firma Acros, Lot A018154301.

Vernetzt wurde der Polyvinylalkohol mit einer wässrigen Glutaraldehydlösung. Die Lösung wurde bezogen von der Firma Aldich, 8% Glutaraldehyd, Grade 1, Bestellnummer G7526-10ML.

Angesäuert wurden die Polymergemische mit einer Salzsäure 0,2 mol/l hergestellt mit einer Ampulle Salzsäure 0,2 mol Riedel-de Haën, Lot 23400. Zur Verdünnung wurde das Wasser aus der hauseigenen Entsalzungsanlage verwendet.

Die Liste 3.7 enthält die unterschiedlichen zur Einlagerung verwendeten linearen Polymere. Für die Doppelbrechungsuntersuchungen wurden vorwiegend die Polymere mit enger Molmassenverteilung verwendet. Die Schubmoduluntersuchungen wurden mit breit verteiltem Polymer durchgeführt.

Verwendetes Polystyrolsulfonat

Polymer	M_w	M_w/M_n	Quelle/Hersteller	Lot
Na-PSS	1000000	breit	Sigma Aldrich	10116KI
Na-PSS	976000	1,20	Fluca	1094670
Na-PSS	621500	1,01	Eigenprodukt *	
Na-PSS	427000	1,04	Eigenprodukt *	
Na-PSS	145000		Eigenprodukt *	

* Anionisch hergestellt von P. Papavasiliou im Rahmen seiner Dissertation [1]

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Einfluß des eingelagerten Polymers auf die Vernetzung

Um den Einfluß eines eingelagerten Polymers auf die Vernetzungseigenschaften des untersuchten Netzwerks zu ermitteln, wurden die Schubmoduli von Gelen mit unterschiedlichen Mengen an zugesetztem Polystyrolsulfonat gemessen. Für die Untersuchungen wurde ein radikalisch polymerisiertes Polystyrolsulfonat mit der Molmasse eine Million verwendet. Ein Zusatz von 500 mg PSS entspricht 20 % der Masse des vernetzten Polyvinylalkohols. Bei niedrigeren Vernetzerkonzentrationen geht der Schubmodul der Probe um bis zu 65 % zurück, bezogen auf die Gele ohne PSS-Zusatz. Höhere Vernetzerkonzentrationen bewirken eine Abnahme des Schubmoduls um lediglich circa 30 %. Die Abbildung 4.1 zeigt die Auftragung der Schubmoduli über der Masse an zugesetztem Polystyrolsulfonat zu 25 g einer 10 %-igen Polyvinylalkohollösung, die mit drei verschiedenen Anteilen an Glutaraldehyd (1, 2, 3%), bezogen auf das Monomer, vernetzt waren. Es fällt bei dieser Auftragung auf, daß sich bei geringem Zusatz an PSS der Schubmodul nur geringfügig geändert hat, bei größeren Konzentrationen niedriger wurde, um dann wieder mit der Konzentration anzusteigen.

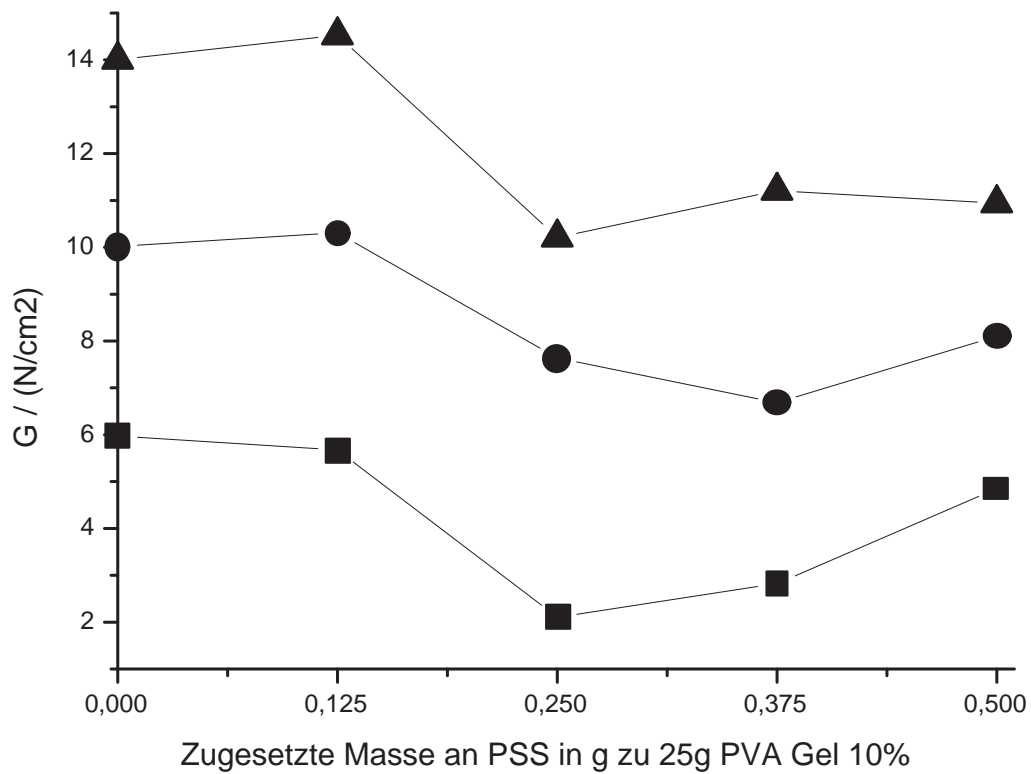


Abbildung 4.1: Schubmoduli in Abhängigkeit zum zugesetzten Polystyrolsulfonat bei Vernetzeranteilen von 1, 2 und 3 %

Weiter kann aus den Messungen ohne eingelagerten Polystyrolsulfonat entnommen werden, daß das Netzwerk hauptsächlich durch den zugesetzten Glutaraldehyd vernetzt worden ist. Eine lineare Regressionsgerade aus der Auftragung der Schubmoduli über dem Vernetzeranteil des Gemischs schneidet die G-Achse bei 2 N/mm^2 (siehe Abbildung 4.2), was für eine zusätzliche Reaktion zur Vernetzung mit Glutaraldehyd spricht.

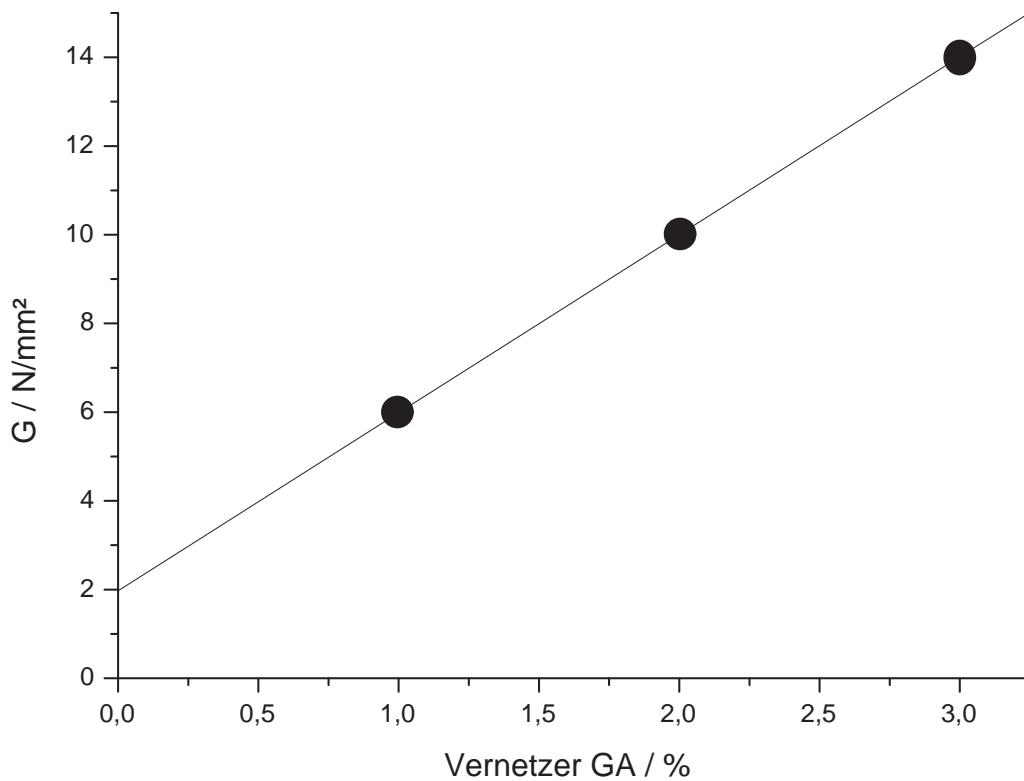


Abbildung 4.2: Auftragung des Schubmoduls von Polyvinylalkoholgelen ohne Zusatz anderer Polymere über dem Vernetzeranteil

Dem ist allerdings zu entgegnen, daß beim Vergleich der effektiven Vernetzungsdichte mit der theoretischen Vernetzungsdichte für ζ aus Beziehung (2.2) immer ein Wert um 0.5 vorliegt. Die Folgerung aus beidem ist, daß möglicherweise die Effektivität des Vernetzers nicht sehr hoch ist, aber dafür noch eine zusätzliche Vernetzung, möglicherweise über die für Polyvinylalkohol typische Kristallitbildung, erfolgt.

Die Größe der Netzbogenlänge beschreibt die Länge der Netzwerkketten von einem Vernetzungspunkt zum anderen. Aus der Beziehung 2.24 ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der Vernetzungsdichte ν_{eff} mit dem Schubmodul G . Gemessen wurde

4 Ergebnisse und Diskussion

ein durchschnittlicher Wert (zwei Stichproben) von $G = 5,975 \frac{N}{cm^2}$ (Abweichung $0,04 \frac{N}{cm^2}$) daraus errechnet sich eine effektive Vernetzungsdichte ν_{eff} von $24,53 \frac{mol}{m^3}$. Die Monomerkonzentration $c(\text{Monomer_VA})$ im Gel (10% Polymer) beträgt $2453 \frac{mol}{m^3}$. Es ergeben sich für die theoretische Netzbogenlänge ein Wert von 50 und für die effektive Netzbogenlänge ein Wert von 100 Monomereinheiten.

Rechenweg:

$$c(\text{Monomer_VA}) = \frac{n(\text{Monomer_VA})}{V} \quad (4.1)$$

$$n(\text{Netzketteneinheiten}) = \frac{c(\text{Monomer_VA})}{\nu} \quad (4.2)$$

Unter der Annahme, daß sich die Vernetzermoleküle homogen verteilt haben, somit ein homogenes Netzwerk besteht, kann aus der Vernetzungsdichte der mittlere Abstand der Vernetzungspunkte errechnet werden. Für das vorhandene Netzwerk ergibt sich ein mittlerer Abstand zwischen den Vernetzungspunkten von 4,08 nm.

4.2 Zeitlicher Verlauf der Relaxation und Auswertung

Die Versuche wurden mit unterschiedlichen Polymeren durchgeführt (siehe Liste 3.7). Exemplarisch zeigt Abbildung 4.3 eine typische Messung eines Polyvinylalkoholgels mit eingelagertem engverteiltem Polystyrolsulfonat und der Molmasse 1000000.

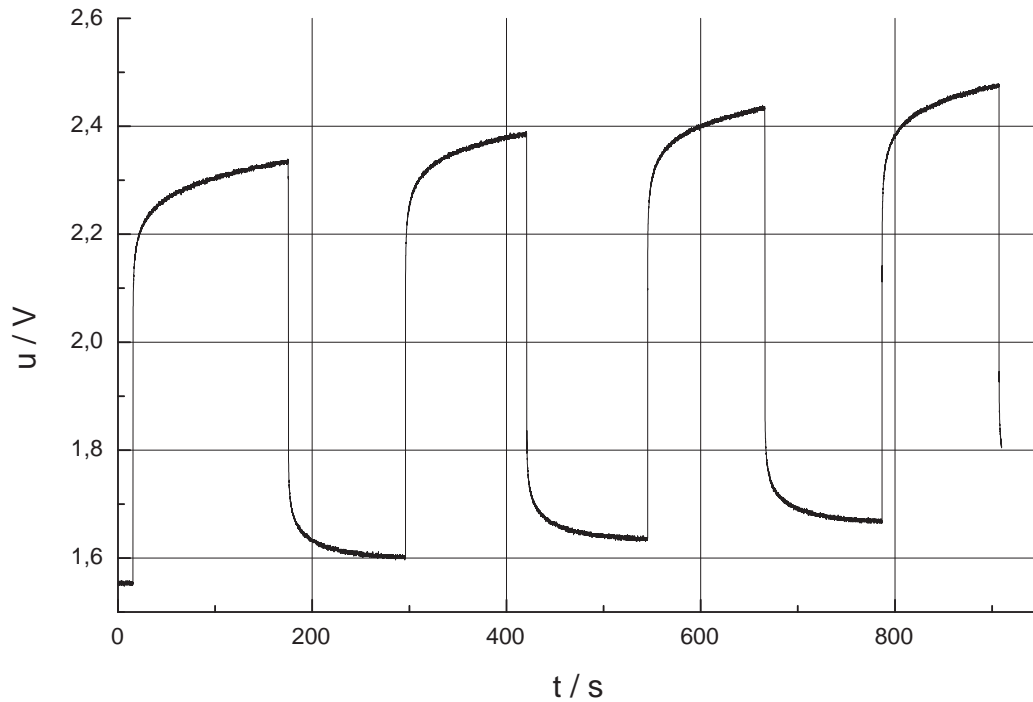


Abbildung 4.3: Typischer Spannungsverlauf des Messsignals eines PVA-Gels mit mit eingelagertem PSS der Molmasse 1M

Aus Abbildung 4.3 ist ersichtlich, daß beide Komponenten des Systems Polyvinylalkohol / Polystyrolsulfonat ein unterschiedliches Vorzeichen des spannungsoptischen Koeffizienten nach Gleichung (2.29) aufweisen und ein System analog der Abbildung 3.3 vorliegt.

4.2.1 Herkunft der Relaxationserscheinung

Zum Vergleich mit der Messung auf Abbildung 4.3 dient eine Messung des reinen Netzwerks ohne Zusatz an Polystyrolsulfonat (4.4 links).

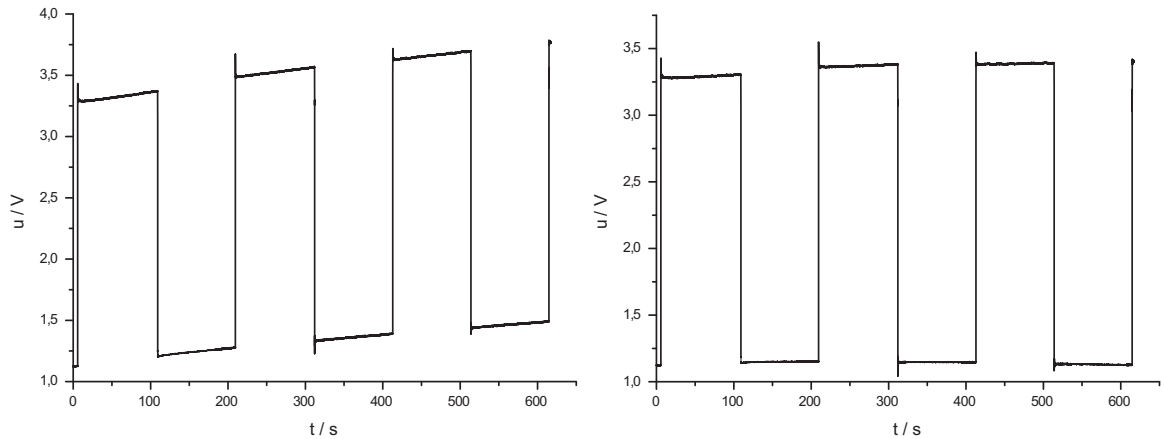


Abbildung 4.4: Dehnungsvorgänge an Polyvinylalkoholnetzwerken ohne eingelagertem PSS, links unkorrigiert, rechts linear korrigiert, bezogen auf die Entspannungsvorgänge

Vollständig fehlen dabei die Relaxationerscheinungen. Somit ist die Herkunft der Relaxation vom linearen Polymer eindeutig geklärt. Weiterhin ist auch geklärt, daß das Netzwerk wie erwartet nicht relaxiert und sich somit keine Überlagerung mit dem eigentlichen Sondenmolekül PSS entsteht.

4.2.2 Korrektur der Austrocknung

Deutlich sieht man auf den Abbildungen 4.3 und 4.4 links, daß den Kurven eine lineare Steigung überlagert ist. Diese Steigung war bei den Messungen einfach zu erklären mit der Austrocknung des Gels während des Dehnungsvorganges. Durch eine lineare Korrektur ist diese zu korrigieren. Bei den Dehnungsvorgängen mit eingelagertem linearem nichtvernetztem Polymer konnte man jeweils eine andere lineare Beziehung für die gedehnten und die entspannten Zustände beobachten, sodaß man

mit zwei Korrekturgeraden arbeiten mußte, einer für die gedehnten und einer für die entspannten Zustand (4.4 rechts).

4.2.3 Auswertung eines Verstreck- oder Entspannungs Vorgangs

Aus der nun korrigierten Kurve wurden die einzelnen Verstreck- und Entspannungs Vorgänge einzeln ausgewertet. Einen solchen Vorgang für sich genommen zeigt Abbildung 4.5. Es handelt sich dabei um den ersten normierten Entspannungs-Relaxationsvorgang aus der Abbildung 4.3.

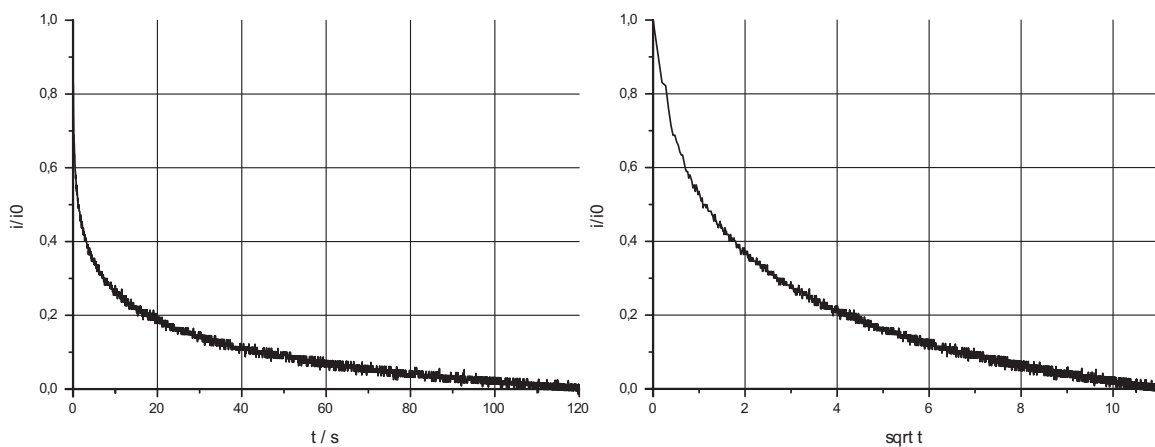


Abbildung 4.5: Erster normierter Entlastungsvorgang von Abbildung 4.3

Nach Gleichung (2.40) sollte der Beginn der Relaxationskurve eine lineare Funktion bei Auftragung der Intensität über der Wurzel der Zeit ergeben. Wie man Abbildung 4.5 rechts entnehmen kann, kommt es im ersten Abschnitt zu keinem als Gerade interpretierbaren Verlauf. Auch die nach Gleichung (2.41) zu erwartenden Gerade im Verlauf einer Kurve mit der Auftragung des natürlichen Logarithmus über der Zeit konnte nicht festgestellt werden. Genauso erfolglos war die von Papavasiliou [1] benutzte Methode durch Auswertung des natürlich Logarithmus über der Quadratwurzel der Zeit. Die Abbildung 4.6 links zeigt diesen Versuch. Durch Ausprobieren konnte eine lineare Kurve (Abbildung 4.6, rechts) aus den vorhandenen Messdaten durch Auf-

4 Ergebnisse und Diskussion

tragung des natürlichen Logarithmus der relativen Signalintensität über der dritten Wurzel der Zeit erzeugt werden. Die ersten beiden Messpunkte wichen dabei häufig von der Regressionsgerade ab. Wenn man berücksichtigt, daß eine Apparatur häufig nach schlagartigen Belastungen zu Schwingungen neigt, die dann schnell abklingen, so kann ohne größere Fehler zu verursachen die erste $\frac{1}{32}$ Sekunde ignoriert werden.

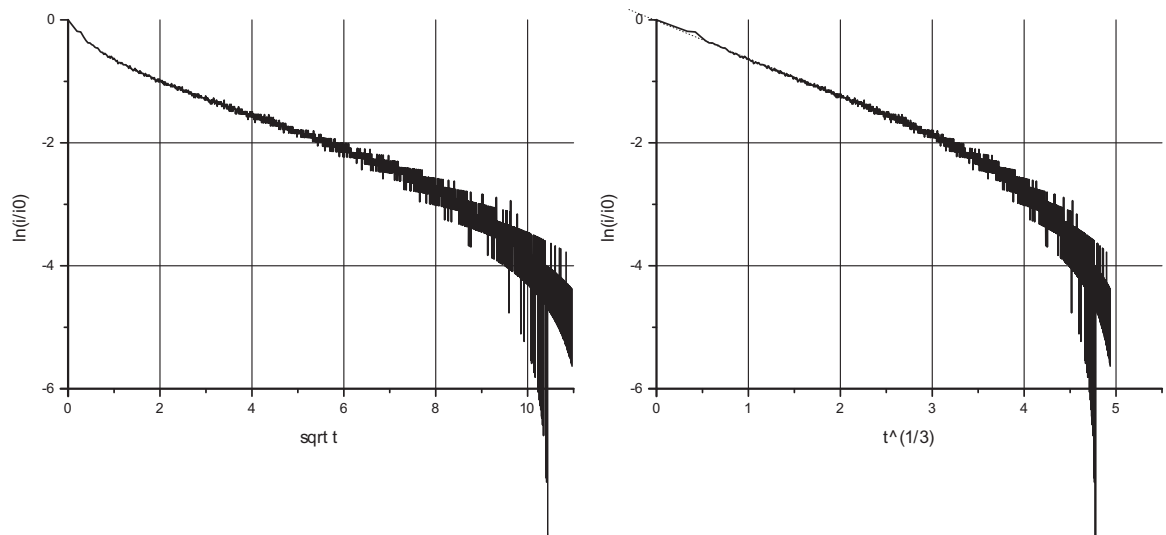


Abbildung 4.6: Logarithmische Auftragungen der gleichen Messung

4.2.4 Polymere unterschiedlicher Polydispersität

Die anfangs zur Justierung der Apparatur untersuchten Proben mit Polystyrolsulfonat breiter Molmassenverteilung zeigten ein ähnliches Relaxationsverhalten wie die erst später untersuchten Proben mit anionisch polymerisiertem Polystyrolsulfonat und somit enger Molmassenverteilung. Die Abbildung 4.7 zeigt die Ähnlichkeit der Probe mit enger Molmassenverteilung (links) mit einer Probe mit breiter Molmassenverteilung (rechts). Es ist bei beiden Proben die für die Reptation zu erwartende Kurzzeitrelaxation nach Beziehung (2.40) aus der Auftragung der Intensität des Signals der eingelagerten Ketten über der Wurzel der Zeit nicht zu beobachten. Der Unterschied beider Auftragungen läßt sich erklären durch eine Überlagerung des Meßsignals mit einer Störspannung durch Netzeinstrahlung.

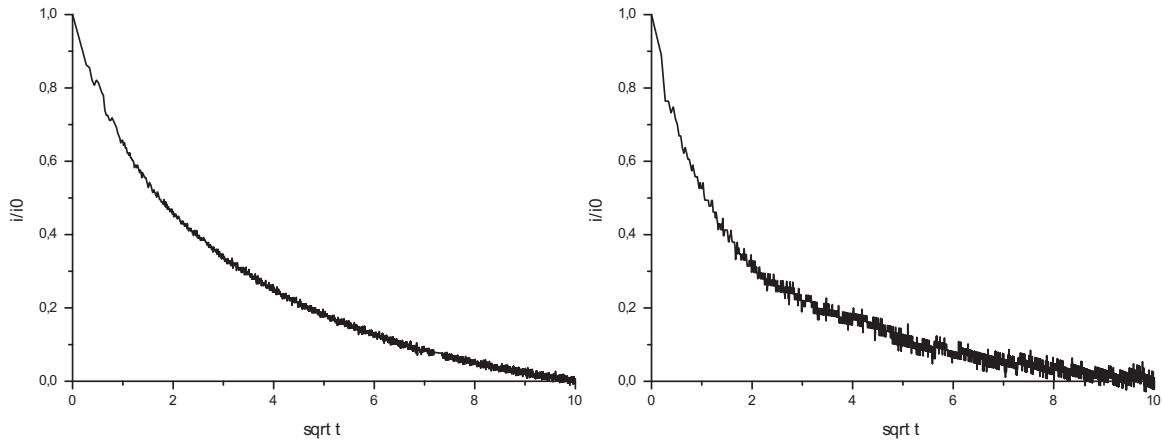


Abbildung 4.7: Einlagerungsexperiment mit enger und breiter Molmassenverteilung des eingelagerten PSS jeweils mit einer Molmasse von 1M

4.3 Abhängigkeit der Relaxation von der Molmasse des eingelagerten Polymers

Zur Untersuchung des Einflusses der Molmasse der untersuchten Polymere auf die Relaxationszeit wurden, aufgrund geringer Polydispersität, anionisch polymerisierte Polymere (Liste 3.7) verschiedener Molmassen nach der schon geschilderten Vorgehensweise vermessen. Es wurden sowohl die Zeitenkonstanten der Relaxation für jedes eingelagerte Polymer nach erläuterter Methode in Kapitel 4.2.3 als auch die Zeiten bis zur Erreichung der relativen Intensitäten von 0,4 und 0,2 aufgetragen. Die so gewonnen Werte wurden dann über der Molmasse der eingesetzten Polystyrolsulfonate aufgetragen.

Ziel des Versuchs war die Überprüfung der Frage, ob die Relaxationszeit tatsächlich proportional zur dritten Potenz der Molmasse ist, oder ob das System sich nicht nach der Vorhersage (Beziehung) verhält.

4.3 Abhängigkeit der Relaxation von der Molmasse des eingelagerten Polymers

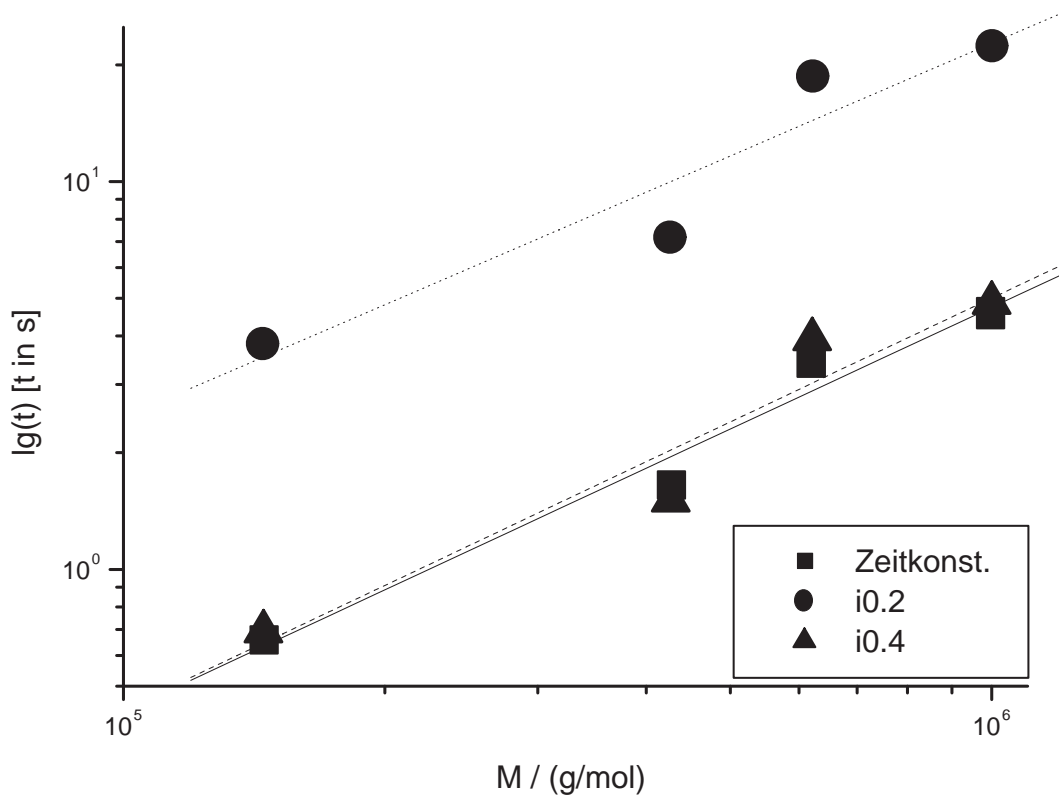


Abbildung 4.8: Auftragung der nach verschiedenen Methoden ermittelten Zeiten über der Molmasse des eingelagerten Polymers

Die Steigung der verschiedenen Regressionsgeraden in Abbildung 4.8 beträgt für alle untersuchten Methoden etwa 1 (Punkte: $i/i_0=0.2$ Steigung 0,96; Dreiecke: $i/i_0=0.4$ Steigung 1,06; Vierecke: Zeitkonstante Steigung 1,04). Anhand der Werte für die Steigungen der Regressionsgeraden aus Abbildung 4.8 kann eine Abhängigkeit zu M^3 ausgeschlossen werden. Die Daten lassen auf eine lineare Abhängigkeit der Relaxationszeit mit der Molmasse des eingelagerten Polymers schließen. Das ist verwunderlich, da man dieses Ergebnis eigentlich nur für sehr kurze Ketten erwarten würde. Zur Überprüfung der Aussagekraft der verwendeten Auswertungsmethode wurden die relative Zeitkonstante der Auftragung des natürlichen Logarithmus über der dritten

4 Ergebnisse und Diskussion

Wurzel der Zeit und die relativen Zeiten, die vergangen sind, bis zur Erreichung der relativen Intensitäten von 0,2 und 0,4 über der Molmasse, aufgetragen. Es ist zu sehen, daß die verschiedenen Auftragungen etwa die gleiche Steigung haben und somit vergleichbar sind.

Mit Hilfe von Daten [21] für Polystyrolsulfonat und der Salzkonzentration 4,17 mol/l wurde der Trägheitradius s für die kürzeste Kette mit einer Molmasse von 145000 errechnet. Es ergab sich ein Trägheitsradius $s = 6,6$ nm. Dieser Wert für den Trägheitsradius der ungestörten Kette ist somit größer als der Wert für den durchschnittlichen Abstand zweier Vernetzungspunkte von 4,08 nm.

4.4 Relaxation in Abhängigkeit vom Quellungsgrad der Polymermatrix

Aufgrund der Tatsache, daß sich bei Papavasiliou [1] eine starke Abhängigkeit der Relaxationszeiten vom Quellungsgrade der Gele ergeben hat, wurden auch in dieser Arbeit die Relaxationszeiten eines linearen Polymers bei unterschiedlich gequollenen Gelen untersucht. Der absolute Quellungsgrad eines Gels ist der Anteil trockenen Polymers zum gequollenen System. Bei den Versuchen wurde immer von Gelfilmen mit einem PVA-Anteil von 10 % und eingelagertem Polystyrolsulfonat der Molmasse $m_w = 1M$ ausgegangen. Variiert wurde bei den Gelfilmen immer nur der relative Quellungsgrad bezogen auf den 10 % -igen Polymeranteil.

Bei Papavasiliou [1] wurde eine starke Abhängigkeit der Relaxationszeiten vom Quellungsgrad der Gele gefunden. Bei dem in dieser Arbeit untersuchten System ist das nicht der Fall. Mit gewissem Rauschen konnte nur eine etwa gleiche Relaxationszeit gemessen werden. Um auszuschließen, daß sich die Proben gleicher Zusammensetzung unterschiedlich verhalten, wurden diese Versuche mit zwei gleichartigen Proben durchgeführt.

Die Quellung und Homogenisierung der Wasserverteilung in den einzelnen Proben geschah in PE-Beutelchen, indem einerseits das Gelfilmchen vor dem Verschließen des Beutelchens entquollen oder durch Auftragen von Wasser gequollen wurde. Die Gelfilme wurden daraufhin einige Tage bei Raumtemperatur in ihren Kunststoffbeutelchen aufbewahrt, um erstens die Quellung der Gele und zweitens eine homogene Verteilung des Lösemittels im Netzwerk zu gewährleisten. Nach Entnahme des Gels wurde das verwendete PE-Beutelchen wieder sorgfältig verschlossen und seine Masse mit Wasserresten erneut vermessen.

Die Vorbereitung der Probe für die Doppelbrechungsuntersuchung erfolgte nach schon

beschriebenem Verfahren.

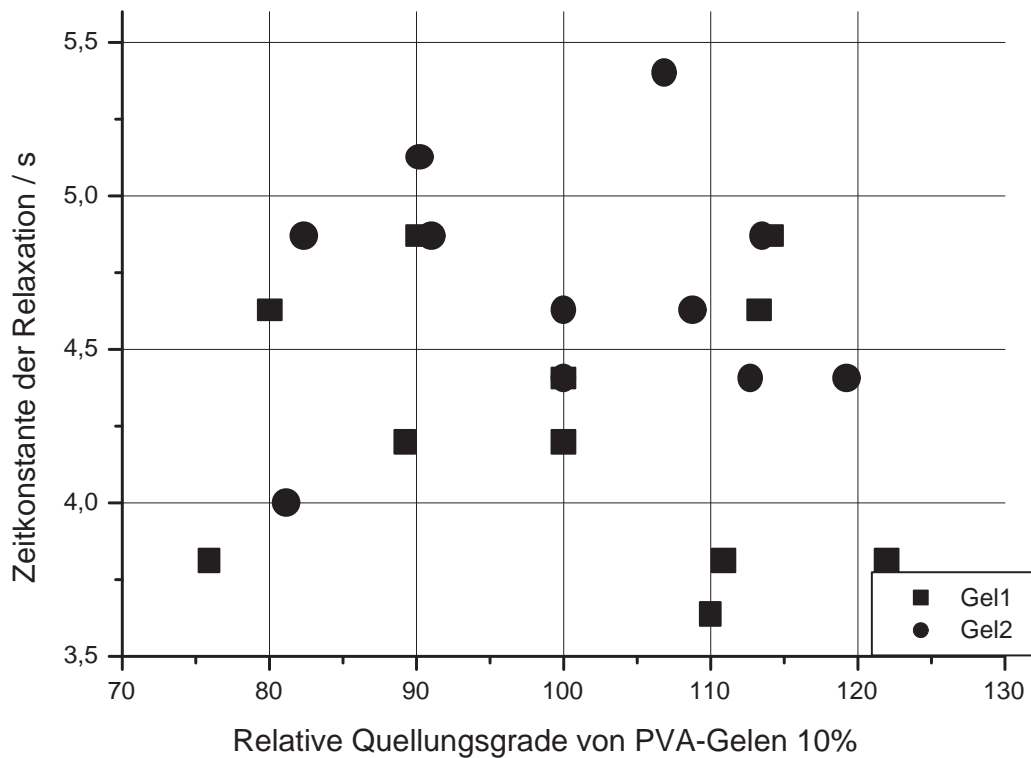


Abbildung 4.9: Messung der Relaxationszeitkonstanten in Abhängigkeit zum Quellungsgrad

Wie auf Abbildung 4.9 zu sehen, konnte keine Quellungsabhängigkeit der Relaxationszeitkonstante gezeigt werden. Für eine eindeutige Aussage ist die Verteilung der Zeitkonstanten zu breit, um einen eindeutigen Trend zu erkennen. Selbst wenn man die Zeitkonstanten der beiden Gele getrennt betrachtet, kommt man zum gleichen Ergebnis. Beide verwendeten Gele wurden zur gleichen Zeit unter gleichen Bedingungen nach gleicher Rezeptur hergestellt. Festzuhalten ist, daß trotz Quellung und Austrocknung der Gele die Relaxationszeitkonstante bei $4,5 \pm 1\text{s}$ und somit in einem etwa gleichen Bereich liegt.

4.5 Anbindung des eingelagerten Polymers an die Netzwerkmatrix

Zur Abklärung, ob die eingelagerten Polystyrolsulfonat-Polymere in irgend einer Art und Weise an die vorhandene Polymermatrix gebunden werden, wurden Extraktionsversuche gemacht. Als ersten Schritt wurde ein UV-Spektrum einer wässrigen Polystyrolsulfonat-Lösung aufgenommen (Abbildung 4.10). Das Spektrum zeigt deutlich bei 262 nm eine charakteristische Absorption [22]. Für den Extinktionskoeffizient wurde ein Wert von $307.8 \frac{\text{cm}^2}{\text{mmol}}$ festgestellt. Bei weiteren Messungen wurde nur noch die Absorption bei 262 nm gemessen. Die spektroskopischen Untersuchungen wurden mit einem UV-Vis Spektrometer der Firma Jasco, Typ V550 und einer Schrittweite von 0,2 nm.

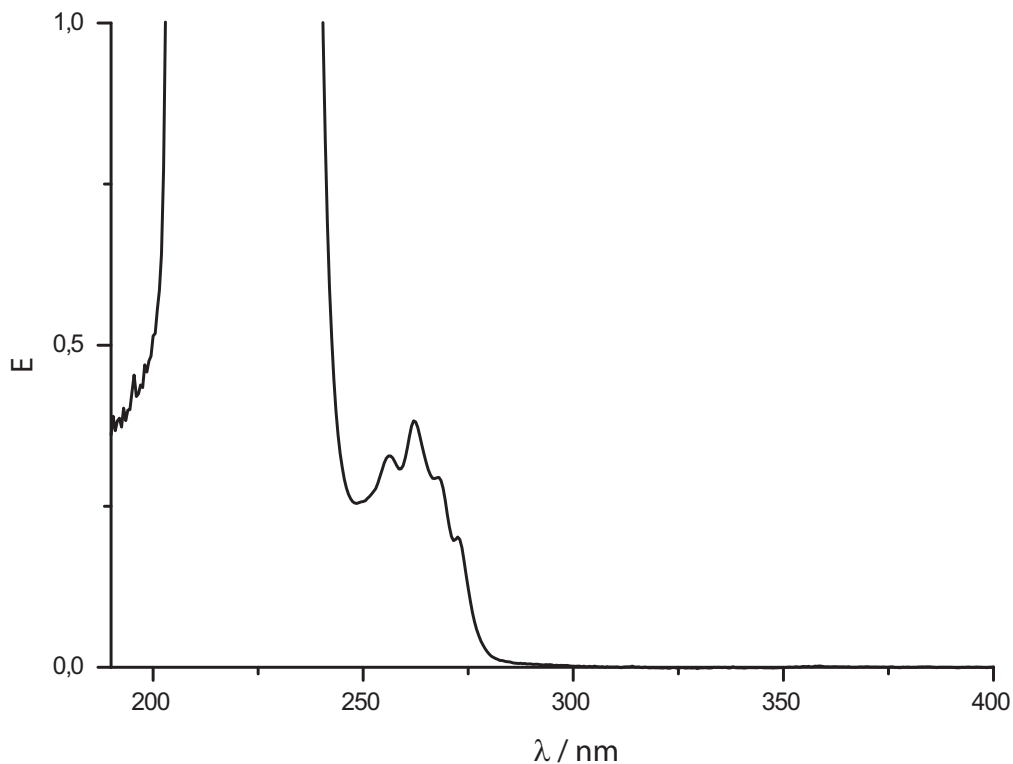


Abbildung 4.10: Spektrum von Polystyrolsulfonat mit den Aromatischen Banden um 262 nm

4 Ergebnisse und Diskussion

Durch Extraktion (einfaches Liegenlassen im Wasser) sollten dabei die Polymere aus ihrer Matrix herausgelöst werden und dann durch photometrische Untersuchung einer aromatischen Bande des PSS die Konzentration bestimmt werden. Mit unterschiedlichen Konzentrationen an Polymer wurden diese Versuche anfangs bei Raumtemperatur durchgeführt.

Nach zwei Wochen zeigte sich allerdings nicht die erwartete Konzentration an PSS. Es zeigten sich deutlich zu niedrige Werte bezogen auf die vorher dem Gemisch zugesetzten Mengen an Polystyrolsulfonat. In einem Fall konnten nur 8 % und im anderen Fall 36 % der erwarteten Absorptionen gefunden werden.

Nachdem die Extinktion einen stationären Zustand eingenommen hatte, wurden die Proben zur Extraktion auf 50° C erhitzt. Es stellte sich dabei allerdings heraus, daß die so gewonnen Daten nicht für eine weitere Auswertung brauchbar waren, da man nur noch die charakteristischen Absorptionen erahnen konnte (Abbildung 4.11). Die reine Auswertung der Extinktionswerte erbrachte Werte über 100 % und somit keine Aussage über die Konzentration an Polystyrolsulfonat in der Lösung.

Auf dem Spektrum von Polyvinylalkohol (Abbildung 4.11 links) ist um 262 nm das typische Bandenmuster von PSS zu erkennen, das aber noch durch andere Banden überlagert ist. Der Vergleich mit Spektrum (Abbildung 4.11 rechts) deutet auf eine Überlagerung der Spektren von PVA und PSS. Die mögliche Anwesenheit von Polyvinylalkohol in der Lösung läßt zwei Schlüsse zu. Einmal kann sich das Netzwerk teilweise aufgelöst haben, wogegen beispielsweise das Fehlen von Relaxationserscheinungen bei den Doppelbrechungsexperimenten des Netzwerkes (Abbildung 4.4) oder die Tatsache spricht, daß ein PVA-Gel auch über einen Zeitraum von mehreren Monaten aufbewahrt werden kann, ohne daß es sich zersetzt. Zum anderen ist es auch möglich, daß aufgrund breiter Molmassenverteilung kurzkettige Anteile beim Vernetzen nicht angebunden werden und dann in die Lösung geraten können. Diese Annahme liegt auf der Hand, da der verwendete Polyvinylalkohol über eine radikalische Polymerisation

4.5 Anbindung des eingelagerten Polymers an die Netzwerkmatrix

hergestellt worden ist. Die Überlegung, wird auch gestützt durch die Ergebnisse der Schubmodulmessungen, deren Ergebnis war, daß durchschnittlich auf hundert Monomereinheiten ein Vernetzungspunkt kommt (Kapitel 4.1). So ist es naheliegend, daß Polymerketten mit Längen um 100 Monomereinheiten nicht am Netzwerk angebunden werden und sich, bei Aufschmelzen der vorerst noch vernetzend wirkenden Mikrokristallite, aus dem Netzwerk entfernen können.

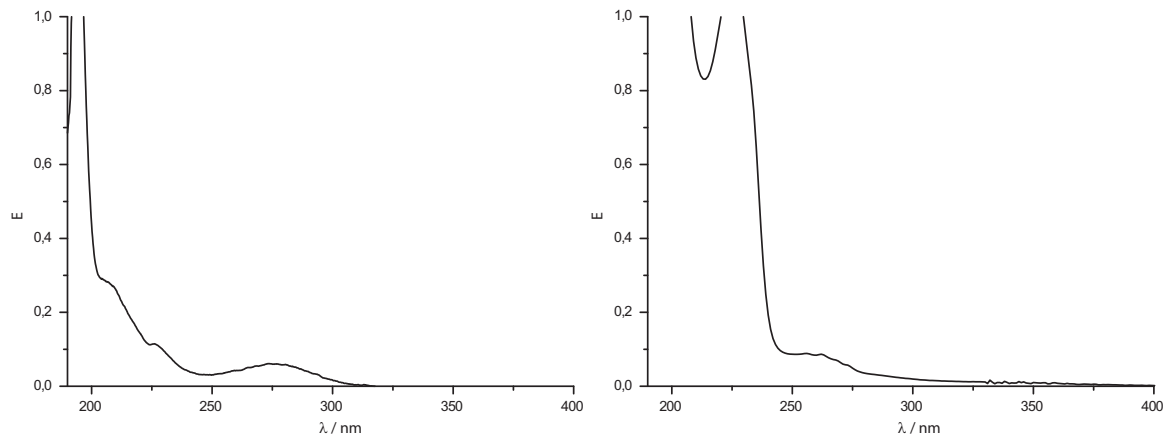


Abbildung 4.11: links: Spektrum von Polyvinylalkohol rechts: Spektrum eines Extraktionsexperiments

4.6 Deutung der gewonnenen Ergebnisse

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sich der gelöste Polyvinylalkohol mit Glutaraldehyd unter Säurekatalyse zu einem Gel hat vernetzen lassen. Der Auftragung des Schubmoduls über dem Vernetzeranteil kann entnommen werden, daß die Vernetzung hauptsächlich auf den Vernetzer Glutaraldehyd zurückzuführen ist. Daneben scheint aufgrund der Tatsache, daß die Gerade der Auftragung die G-Achse schneidet, noch ein weiterer Mechanismus für die Vernetzung verantwortlich zu sein, möglicherweise über die Vernetzung durch Kristallite, die sich bei Polyvinylalkohollösungen grundsätzlich bilden.

Bei Zusatz von Polystyrolsulfonat zum Reaktionsgemisch und Vernetzung mit Glutaraldehyd war bei geringen Mengen keine Änderung des Schubmoduls der zu untersuchenden Gele zu beobachten. Somit wurde sichergestellt, daß das Polyvinylalkoholgel eine geeignete Matrix darstellt für die Untersuchung des Diffusionsverhaltens von eingelagertes Polystyrolsulfonat.

Durch Vergleich von Proben mit und ohne eingelagerte Polymere konnte eindeutig gezeigt werden, daß das beobachtbare Relaxationsverhalten auf das eingelagerte Polystyrolsulfonat zurückzuführen ist. Weiter konnte durch Untersuchung der Relaxationszeitkonstanten von unterschiedlich langen Polymeren gezeigt werden, daß ein linearer Zusammenhang zur Molmasse der eingelagerten Polymere besteht. Nach dem Reptationsmodell 4.3 war eine Abhängigkeit der Relaxationszeit zur dritten Potenz der Molmasse erwartet worden.

Durch Vergleich der Relaxationszeitkonstanten von unterschiedlich gequollenen und entquollenen Proben sollte ermittelt werden, ob sich die Zeitkonstante mit Änderung der Konzentration deutlich ändert aufgrund Veränderung des Röhrendurchmessers in der Matrix. Es konnte keine Abhängigkeit der Relaxationszeitkonstante vom Quellungsgrad festgestellt werden, da der Effekt, sofern vorhanden, unterhalb der Meß-

grenze lag.

Über ein Extraktionsexperiment sollte spektroskopisch überprüft werden, ob die eingelagerten Polymere zum Bestandteil des Netzwerkes geworden sind. Die Experimente wurden durchgeführt sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei 50 °C. Ergebnis der Experimente bei Raumtemperatur war, daß nur ein Bruchteil des eingelagerten Polymers das Netzwerk verlassen haben kann. Bei einer Erhitzung auf 50 °C schien sich dieser Trend umzukehren, es schien nun mehr PSS in der Lösung zu sein, als vorher überhaupt im Gel enthalten war.

Das Extraktionsexperiment kann man auf verschiedene Weisen deuten, einmal damit, daß bei Raumtemperatur attraktive Wechselwirkungen zwischen den Polymeren bestehen, die das Polystyrolsulfonat soweit fixieren, sodaß es das Gel nicht verlassen kann. Dagegen spricht die Tatsache, daß bei den Doppelbrechungsexperimenten durchaus eine Molmassenabhängigkeit gemessen werden konnte. Wären nur geringfügig kleine Anteile vorhanden, die sich im Polymer bewegen und somit relaxieren könnten, müßte die Relaxationszeit im Zusammenhang mit der Größe der relaxierenden Polymerteilstücke stehen und somit, unabhängig von der Molmasse der eingelagerten Polystyrolsulfonat, gleich sein.

Genausogut kann man allerdings argumentieren, daß sich in dem PVA-Netzwerk bei Raumtemperatur genügend kristalline Bereiche bilden, die dann wiederum die bei der Polymerisation auch entstandenen kürzeren Ketten festhalten. Wenn nun die Temperatur etwas erhöht wird, können diese kristallinen Bereiche leicht aufschmelzen und die kurzkettigen Polymere können das Netzwerk verlassen und in Lösung gehen. Dafür spricht die Tatsache, daß das UV-Spektrum eine zwar relativ schwache aber sehr breite Bande im 275 nm aufweist. Tatsächlich kann man im Spektrum des Extraktes die aromatischen Banden des PSS nur noch in der Überlagerung zweier Spektren erkennen. Genausogut könnte sich auch das Netzwerk bei höheren Temperaturen anfangen zu zersetzen und somit einzelne, auch größere Ketten an die Lösung abgeben.

4 Ergebnisse und Diskussion

Zur Erklärung der Molmassenabhängigkeit zur ersten statt zur dritten Potenz der Molmasse kann argumentiert werden, daß sich die Reptationslänge unterhalb der Netzbogenlänge befinden könnte. Dagegen spricht allerdings die aus dem Ansatz errechnete Vernetzungsdichte von $49,06 \text{ mol/m}^3$, die zu einem mittleren Abstand der Vernetzungspunkte von $3,2 \text{ nm}$ führt. Weiter errechnet sich aus der über Schubmodulmessungen ermittelten effektiven Vernetzungsdichte von $24,5 \text{ mol/m}^3$ ein mittlerer Abstand der Vernetzungspunkte von $4,08 \text{ nm}$. Somit scheint es sich bei dem Effekt um eine Wechselwirkung der Polyvinylalkoholmatrix mit dem eingelagerten PSS zu handeln. So ist beispielsweise bei dem System Polyacrylamid / PSS eine Molmassenabhängigkeit zur dritten Potenz der Molmasse zu beobachten. Das eingelagerte lineare Polystyrolsulfonat bewegt sich demnach in einer Polyacrylamidmatrix weitestgehend nach dem Modell der Reptation.

Die Möglichkeit, daß das Polystyrolsulfonat über mehrere unlösbare mechanische Verbindung an die Polyvinylalkoholgelmatrix angebunden ist, erscheint angesichts der Tatsache, daß eine Molmassenabhängigkeit der Relaxationszeit beobachtet werden konnte, als unwahrscheinlich. Bei einer teilweise unlösbaren mechanischen Wechselwirkung des PSS mit PVA wäre nur die Relaxation der freien Polymerfragmente zu erwarten gewesen, deren Relaxationszeit dann unabhängig von der Molmasse des eingelagerten Polymers gewesen wäre.

Ein entscheidender Unterschied zwischen der Acrylamid- und der Polyvinylalkoholmatrix ist der hohe kristalline Anteil schon im bei Raumtemperatur gelösten unvernetzten Polymer. Der hohe Kristallitanteil kann aber keine Wechselwirkungen mit dem eingelagerten Polymer erklären, da Mischkristalle der beiden Polymere unwahrscheinlich sind. Eine Erklärung des Effektes ist in der Tatsache zu suchen, daß es zu attraktiven Wechselwirkungen zwischen den beiden Polymeren kommen kann und dadurch die Beweglichkeit der Polymere einschränkt sein kann. Somit kann es zwar sein, daß eine Bewegung des Polymers nach dem Modell der Reptation stattfindet, diese Bewegung

aber weitaus schneller ist als das Lösen der attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Polymeren und somit ein anderer Prozess die Relaxation dominiert.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Generelle Darstellung von Polyvinylalkohol	7
2.2	Glutaraldehyd	10
2.3	Mögliche Reaktionen von Glutaraldehyd mit Polyvinylalkohol	10
2.4	Ausschnitt aus einem realen Netzwerk mit Inhomogenitäten	13
2.5	Beispiel für eine beliebig aus dem Netzwerk herausgegriffene Kette . . .	15
2.6	Veranschaulichung der Wirkung einer Schubspannung auf einen elastischen Körper	19
2.7	Lissajousche Figuren gebildet durch Phasenverschiebungen der elektrischen Feldvektoren im Bereich von 0 bis 180°	22
2.8	Natrium-Polystyrolsulfonat	26
2.9	Seitenkette von Polyacrylnitril und Polypropylen	26
2.10	Vergleich der Länge eines verschlauften Fadens und eines ausgestreckten Fadens	27
2.11	Veranschaulichung der Reptation	28
3.1	Prinzip der Apparatur zur Messung der Spannungsdoppelbrechung . . .	39
3.2	Simulation eines Systems, bei dem sowohl das Netzwerk, als auch das eingelagerte Polymer ein gleiches Vorzeichen der Doppelbrechung haben	42
3.3	Simulation eines Systems, bei dem das Netzwerk ein anderes Vorzeichen der Doppelbrechung hat, als das eingelagerte Polymer	43

4.1	Schubmoduli in Abhängigkeit zum zugesetzten Polystyrolsulfonat bei Vernetzeranteilen von 1, 2 und 3 %	46
4.2	Auftragung des Schubmoduls von Polyvinylalkoholgelen ohne Zusatz anderer Polymere über dem Vernetzeranteil	47
4.3	Typischer Spannungsverlauf des Messsignals eines PVA-Gels mit mit eingelagertem PSS der Molmasse 1M	49
4.4	Dehnungsvorgänge an Polyvinylalkoholnetzwerken ohne eingelagertem PSS, links unkorrigiert, rechts linear korrigiert, bezogen auf die Entspannungsvorgänge	50
4.5	Erster normierter Entlastungsvorgang von Abbildung 4.3	51
4.6	Logarithmische Auftragungen der gleichen Messung	52
4.7	Einlagerungsexperiment mit enger und breiter Molmassenverteilung des eingelagerten PSS jeweils mit einer Molmasse von 1M	53
4.8	Auftragung der nach verschiedenen Methoden ermittelten Zeiten über der Molmasse des eingelagerten Polymers	55
4.9	Messung der Relaxationszeitkonstanten in Abhängigkeit zum Quellungsgrad	58
4.10	Spektrum von Polystyrolsulfonat mit den Aromatischen Banden um 262 nm	59
4.11	links: Spektrum von Polyvinylalkohol rechts: Spektrum eines Extraktionsperiments	61

Literaturverzeichnis

- [1] P. Papavasiliou, *Untersuchung der Orientierungsrelaxation linearer flexibler Polymerketten im Netzwerk*, Dissertation, Institut für Textil- und Faserchemie der Universität Stuttgart (1998).
- [2] N. Tetsuharu, A. Knaebel, J.-P. Munch und S. J. Candau, Microrheology of Poly(vinyl alcohol) Aqueous Solutions and Chemically Cross-Linked Gels, *Macromolecules*, **34** (2001) 8224.
- [3] P. G. DeGennes, Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles, *J.Chem.Phys.*, (1971) 572.
- [4] C. A. Finch, *Polyvinyl alcohol properties and applikations*, 1. Auflage, John Wiley & Sons (1973).
- [5] Vinyl Alcohol Polymers, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Hg. N. M. Bikales, H. F. Mark und N. G. Gayloard, Band 14, Seite 169, John Wiley & Sons (1972).
- [6] S.-I. Nozakura, M. Yotaro und S. Murahashi, Long Branching in Poly(vinyl acetate) and Poly(vinyl alcohol), *J.Polym.Sci.*, **10** (1972) 2767 – 2792 and 2853 – 2873, part I-IV.
- [7] L. R. G. Treloar, *The Physics of Rubber Elasticity*, 3. Auflage, Clarendon Press (1975).

- [8] J. E. Mark und B. Erman, *Rubberlike elasticity a molecular primer*, John Wiley & Sons (1988).
- [9] J. E. Mark und B. Erman, *Rubberlike elasticity a molecular primer*, Oxford University Press (1997).
- [10] W. Kuhn und F. Grün, Beziehung zwischen elastischen Konstanten und Dehnungsdoppelbrechung hochelastischer Stoffe, *Kolloidzeitschrift*, (1942) 248.
- [11] W. Göpel und H.-D. Wiemhöfer, *Statistische Thermodynamik*, Spektrum (1999).
- [12] R. W. Pohl, *Einführung in die Physik, Mechanik Akustik und Wärmelehre*, Band 1, 17. Auflage, Springer (1969).
- [13] R. W. Pohl, *Einführung in die Physik, Optik und Atomphysik*, Band 3, 12. Auflage, Springer (1967).
- [14] Bergmann und Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Optik*, Band 4, 3. Auflage, Walter de Gruyter (1969).
- [15] V. N. Tsvetkov, L. A. Andreeva und N. V. Tsvetkov, Anisotropy of Segments and Monomer Units of Polymer Molecules, in *Polymer Handbook*, Hg. J. Brandrup, E. H. Immergut und E. A. Grulke, 4. Auflage, Wiley-Interscience (1999).
- [16] P. G. DeGennes, *Scaling concepts in polymer physics*, Cornell University Press (1979).
- [17] G. Strobl, *The Physics of Polymers*, 2. Auflage, Springer (1997).
- [18] M. Rubinstein und R. H. Colby, *Polymer Physics*, Oxford University Press (2003).
- [19] M. Doi und S. F. Edwards, Dynamics of Concentrated Polymer Systems, *J.Chem.Soc.Faraday*, **Trans II** (1978) 1789–1832, part 1-3.

- [20] B. Vögerl, *Statische Lichtstreuung an Hydrogelen in verschiedenen Quellungsständen*, Dissertation, Institut für Textil- und Faserchemie der Universität Stuttgart (2002).
- [21] M. Kurata und Y. Tsunashima, Anisotropy of Segments and Monomer Units of Polymer Molecules, in *Polymer Handbook*, Hg. J. Brandrup, E. H. Immergut und E. A. Grulke, 4. Auflage, Wiley-Interscience (1999).
- [22] P. Molyneux, *Water solubal synthetic polymers*, Band II, Chemical Rubber Company Publishers (1982).